T H È S E PRÉSENTÉE

pour l'obtention

du

DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ÈME CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS 6 -

Spécialité : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

Mention : PHYSIQUE DES SURFACES

par M^elle Françoise MUCCHIELLI

Sujet de la thèse :

ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE SUR LA FACE (110) DU MOLYBDENE AU MOYEN DE LA SPECTROSCOPIE DE DESEXCITATION D'ATOMES METASTABLES D'HELIUM.

soutenue le 21 mai 1981 devant la Commission composée de :

M.	R.I. BEN AÏM	Président
M.	M. SKOWRONEK	Examinateur
Mme	E. GILLET	"
M.	A. CASSUTO	"
M.	A. RICARD	"
M.	C. BOIZIAU	"

T H È S E PRÉSENTÉE

pour l'obtention

du

DIPLOME DE DOCTEUR DE 3ÈME CYCLE

à

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS 6 -

Spécialité : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

Mention : PHYSIQUE DES SURFACES

par M^elle Françoise MUCCHIELLI

Sujet de la thèse :

ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'OXYGENE ET DU MONOXYDE DE CARBONE SUR LA FACE (110) DU MOLYBDENE AU MOYEN DE LA SPECTROSCOPIE DE DESEXCITATION D'ATOMES METASTABLES D'HELIUM.

soutenue le 21 mai 1981 devant la Commission composée de :

M.	R.I. BEN AÏM	Président
M.	M. SKOWRONEK	Examinateur
Mme	E. GILLET	"
M.	A. CASSUTO	"
M.	A. RICARD	"
M.	C. BOIZIAU	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur R.I. BEN AÏM qui a bien voulu assurer la présidence du jury d'examen.

Je remercie également Monsieur M. SKOWRONEK, Maître de Recherche, qui a bien voulu diriger cette thèse.

Je remercie aussi très vivement Madame le Professeur E. GILLET, Messieurs A. CASSUTO et A. RICARD, Maîtres de Recherche, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur C. MANUS, Chef du Service de Physique Atomique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, qui m'a permis de réaliser cette thèse dans le service qu'il dirige.

Je désire témoigner de ma profonde reconnaissance envers Monsieur C. BOIZIAU qui m'a guidée dans ce travail avec compétence et amitié, et n'a pas ménagé ses efforts pour faciliter mon insertion dans la vie professionnelle.

Je remercie particulièrement Monsieur R. NUVOLONE pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de l'expérience.

Je remercie également Monsieur J. ROUSSEL et Madame C. REYNAUD pour les discussions que nous avons pu avoir ensemble.

Je tiens aussi à remercier Messieurs E. LABOIS, R. BARRE, C. JURET et J.J. LE GRAND pour l'assistance technique indispensable qu'ils ont apportée à la mise au point et conduite de l'expérience.

Je remercie Mesdames Y. DEPREZ et J. GIACOMINI pour leur contribution à l'impression et à la présentation de cet ouvrage.

Enfin, j'exprime mes remerciements sincères à tous les membres du Groupe de Recherche pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée pendant mon séjour au laboratoire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547318_0011

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION 1

II - LA SPECTROSCOPIE DE DESEXCITATION D'ATOMES METASTABLES 4

1 - L'état métastable

1 - Définition

2 - Intérêt en physique des surfaces

2 - Mécanismes de l'interaction métastable - surface

1 - Réflexion à l'état métastable

2 - Désexcitation radiative

3 - Mécanismes de désexcitation de type résonnant et Auger direct

a - Ionisation résonnante + neutralisation Auger : RI + AN

b - Désexcitation Auger directe : AD

4 - Cas d'une surface couverte

3 - Résultats expérimentaux récents en MDS

LEGENDES DES FIGURES CHAPITRE II 13

III - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 14

1 - Appareillage

1 - La source d'atomes métastables

2 - Le système de pompage

3 - L'enceinte expérimentale

a - Plan de mesure

b - Plan de nettoyage

4 - L'instrumentation électronique

2 - Méthode de mesure

1 - Obtention de la surface propre

2 - Déroulement de l'expérience

LEGENDES DES FIGURES CHAPITRE III 24

IV - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE D'ADSORPTIONS PROGRESSIVES D'OXYGENE SUR Mo(110) AU MOYEN DE LA MDS RESOLUE ANGULAIREMENT 25

1 - Rappel du principe des mesures

2 - Résultats - Discussion

1 - Le molybdène (110) propre

a - Photoémission

b - Métaémission

2 - L'adsorption d'oxygène

a - Photoémission

b - Métaémission

LEGENDES DES FIGURES CHAPITRE IV 33

V - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE D'UNE ADSORPTION A SATURATION D'OXYGENE OU DE CO SUR Mo(110) AU MOYEN DE LA MDS RESOLUE ANGULAIREMENT 34

1 - Résultats bruts

1 - Système oxygène-molybdène

a - Photoémission

b - Métaémission

2 - Système CO - Molybdène

a - Photoémission

b - Métaémission

2 - Discussion du mécanisme d'interaction métastable-surface

1 - Surface saturée en oxygène

2 - Surface saturée en CO

3 - Problèmes liés à la réfraction du vecteur d'onde

4 - Traitement mathématique des spectres de métaémission

1 - Méthode de déconvolution par fonctions-Spline

2 - Prise en compte des problèmes de statistique dans le programme de déconvolution

a - Influence de la statistique sur la déconvolution

b - Fonctionnement et tests de validité du programme modifié

5 - Résultats obtenus par déconvolution des spectres de métaémission

1 - Mo(110) saturé en oxygène

2 - Mo(110) saturé en CO

LEGENDES DES FIGURES CHAPITRE V 59

VI - DISCUSSION 65

1 - Validité du processus RI + AN pour le couple He* - Mo(110)

2 - Niveaux électroniques de la surface de Mo(110) saturé en oxygène

3 - Mécanisme de la liaison CO-Mo(110)

LEGENDES DES FIGURES CHAPITRE VI 70

VII - CONCLUSION 71

ANNEXE 73

BIBLIOGRAPHIE 84

I - INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, la physique des surfaces connaît un essor considérable tant sur le plan théorique qu'expérimental. Un des domaines d'étude les plus développés est sans nul doute la chimisorption des métaux de transition, c'est-à-dire, la formation de liaisons fortes entre le métal en question et un adsorbat.

L'un des métaux de transition les plus étudiés est certainement le tungstène, ceci à cause de sa grande facilité de nettoyage. Le molybdène, plus difficile à nettoyer, a été moins étudié ; cependant, très proche du tungstène du point de vue cristallographique et électronique, il est censé avoir le même comportement en chimisorption. Son intérêt réside d'autre part dans sa très grande réactivité vis-à-vis de gaz tels que l'oxygène ou le monoxyde de carbone.

Des méthodes variées -diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie d'électrons Auger (AES), photoémission UV (UPS), spectroscopie de pertes d'énergie (ELS) etc... ont été mises en oeuvre pour tenter de caractériser ces deux types d'adsorption qui se révèlent très différents.

En ce qui concerne le système oxygène-molybdène, les travaux entrepris se sont en majeure partie orientés vers la face (100) du métal (1, 2, 3, 4) ; l'étude détaillée effectuée par RIWAN et al (5) montre qu'il se produit une diffusion des atomes d'oxygène dans le réseau, d'où une reconstruction de la surface de molybdène à température ambiante. Ce résultat a été récemment confirmé par BAUER et POPPA (6), et il est à noter que dans ce cas le molybdène présente un comportement différent de celui du tungstène pour lequel la reconstruction complète a lieu à température plus élevée (7).

La face(110) du molybdène, moins étudiée, ne l'a pratiquement été qu'en LEED ; HAAS et JACKSON (8) observent à température ambiante trois types de réseaux qu'ils interprètent en termes de reconstruction de surface contenant $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$ de monocouche d'oxygène, résultat déjà vérifié pour le tungstène(110), à haute température (9, 10) ; en combinant des études LEED et des mesures de tra-

vail de sortie, HAYEK et al (11) n'observent, quant à eux, que les structures correspondant à $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ monocouche d'oxygène ; KENNETT et LEE (12) n'identifient pas non plus séparément la structure à $\frac{3}{4}$ de monocouche.

L'adsorption semble en effet assez complexe (13), et le débat sur la reconstruction ou non-reconstruction, à l'ambiante, de la face (110) de Mo couverte d'oxygène est en particulier largement ouvert (14, 6, 13).

Pour ce qui est de l'adsorption du monoxyde de carbone, la face(100) du molybdène a également été la plus étudiée (15, 16). Il est actuellement admis que la chimisorption de CO sur Mo(100) s'effectue, comme sur W(100) et W(110) (17, 18), sous trois formes : virgin, α et β (19). Pour la phase faiblement liée α l'adsorption est de nature moléculaire par intervention des orbitales 5 σ et 1π de la molécule adsorbée (19), tandis que pour les phases β liées beaucoup plus fortement l'hypothèse de la dissociation permet au contraire d'expliquer le maximum de résultats (19, 20, 21).

La face(110) du molybdène a été quant à elle très peu étudiée ; HAYEK et al (11) notent une augmentation du travail de sortie de 0,2 eV lors de l'adsorption de CO, celle-ci se révélant d'autre part désordonnée à température ambiante (22) ; seuls JACKSON et HOOKER (23) observent une structure complexe pour un taux de couverture en CO égal à 6 Langmuirs (1 Langmuir $\equiv 10^{-6}$ Torr x sec), le cristal étant chauffé à 1300 K.

Comme le montrent les références, la plupart des résultats ont été obtenus par des méthodes mettant en jeu des faisceaux d'électrons. Or, de telles méthodes s'avèrent partiellement destructives ; c'est en particulier le cas de la diffraction d'électrons lents qui utilise des électrons d'énergie proche de 100 eV, donc au maximum de section efficace de désorption induite (18) ; c'est aussi le cas de la spectroscopie Auger, susceptible, sous certaines conditions, d'introduire d'importantes perturbations (24) : HOUSLEY et KING (25) ont ainsi observé, pour le système CO-W(100), que si les états β ne sont pratiquement pas perturbés par les électrons, les états α le sont eux fortement et conduisent à la formation de carbone.

Le but de ce travail est donc double :

1°/ présenter une nouvelle technique d'analyse des surfaces ; la spectroscopie de désexcitation d'atomes métastables (MDS).

Essentiellement moins destructive que les autres, elle se révèle un outil extrêmement puissant pour l'étude des propriétés électroniques des surfaces, propres ou couvertes d'adsorbats.

2°/ appliquer cette méthode à l'étude d'adsorptions à température ambiante sur la face(110) du molybdène ; nous envisagerons successivement des adsorptions progressives d'oxygène et deux adsorptions à saturation, l'une d'oxygène, l'autre de monoxyde de carbone ; la deuxième étape, qui constitue l'essentiel du travail, nous permettra d'identifier les différents niveaux électroniques des deux systèmes.

II - LA SPECTROSCOPIE DE DESEXCITATION D'ATOMES METASTABLES

II - 1) L'état métastable

II - 1 - 1) Définition

Un atome se trouvant dans un état excité se désexcite en général selon un processus de type radiatif vers un état d'énergie inférieure ; la transition est le plus souvent dipolaire.

Cependant, pour certains états excités, cette dernière est interdite par les règles de sélection ; la durée de vie de ces états est alors très grande car leur désexcitation radiative n'a lieu que par des mécanismes de faible probabilité (transition quadrupolaire par exemple).

De tels états sont appelés métastables. Leur désexcitation se fera en général non pas par émission de photons, mais par collision inélastique avec d'autres atomes, d'où leur intérêt en physique des collisions et en tout domaine où est requise une certaine quantité d'énergie.

II - 1 - 2) Intérêt en physique des surfaces

Un atome ou une molécule métastable constituent en quelque sorte un réservoir d'énergie de quelques électrons-volts (0,2 à 20 eV environ), d'où l'apparition d'états métastables dans tous les milieux où existe une forme d'énergie suffisante pour les exciter (flammes, ondes de choc, décharges électriques, atmosphères stellaires etc...).

Les atomes métastables intéressent à ce titre de nombreux domaines de recherche et leurs propriétés spécifiques font l'objet d'études très élaborées tant en chimie qu'en physique.

En ce qui concerne plus particulièrement la physique des surfaces, si l'emploi d'atomes métastables est très récent, leur intérêt n'en est pas moins immense.

Des atomes métastables thermiques étant de grands réservoirs d'énergie potentielle, mais de faible énergie cinétique, leur collision sur une cible modifie très peu l'agencement atomique de la surface. Le caractère essentiellement "superficiel" de la MDS est particulièrement bien rendu sur la figure /1/. L'atome métastable s'approche très lentement de la surface ; son diamètre étant beaucoup plus grand que le pas du réseau, sa probabilité de pénétration dans celui-ci est nulle. A la différence des techniques utilisant des particules rapides (AES, SIMS*) ou des photons (UPS) qui pénètrent dans les premières couches atomiques du solide, la MDS ne teste que la partie la plus externe de celui-ci.

Si au cours de la collision le métastable ne modifie que très peu la structure de la surface, il ne lui en communique pas moins une grande partie de son énergie potentielle. Cet apport supplémentaire d'énergie doit nous informer,après analyse, sur les propriétés électroniques de la surface, qu'elle soit propre (densité d'états) ou recouverte d'adsorbats (niveaux électroniques de la molécule adsorbée).

Dans notre expérience nous avons utilisé des atomes métastables d'hélium et une cible de molybdène(110), matériau bien connu dans le laboratoire.

Comme nous le voyons sur la figure /2/ (26) représentant les niveaux d'énergie de l'atome d'hélium, les niveaux métastables sont le singulet $2\ ^1S$ et le triplet $2\ ^3S$ situés respectivement à 20,6 eV et 19,8 eV, tandis que le premier état radiatif susceptible de se désexciter vers le fondamental est le niveau $2\ ^1P$ situé à 21,2 eV ; comme nous le verrons, cette transition nous permet d'enregistrer simultanément au spectre de désexcitation des métastables He^* ($2\ ^1S + 2\ ^3S$) le spectre de photoémission à 21,2 eV, cette comparaison se révélant très intéressante.

Nous sommes donc en possession d'une technique d'analyse non destructive, et très sensible aux propriétés de la couche la plus superficielle sans perturbations provenant du solide. Nous allons maintenant examiner les fondements théoriques de cette spectroscopie, c'est-à-dire les différents mécanismes de l'interaction métastable-surface.

*SIMS : spectroscopie de masse des ions secondaires

II - 2) Mécanismes de l'interaction métastable-surface

Les premiers éléments théoriques, très anciens, ont d'abord concerné l'interaction ion-surface ; il était ainsi reconnu que des électrons pouvaient être éjectés de métaux sous l'impact d'ions lents d'énergie suffisamment élevée. Ce sont par exemple les travaux d'OLIPHANT et MOON (27) (transition résonnante d'un électron entre le métal et un niveau électronique d'un atome), ceux de COBAS et LAMB (28) (désexcitation Auger d'un atome excité) et ceux de SHEKHTER (29) (neutralisation Auger d'un ion).

Mais la seule analyse vraiment globale de l'interaction métastable-surface et qui en constitue la base théorique est dûe à HAGSTRUM (30, 31).

Un ion ou un atome métastable au voisinage d'une surface peuvent en effet connaître divers processus d'interaction avec celle-ci, les principaux étant :

- la réflexion à l'état métastable
- la désexcitation radiative
- les processus de type résonnant et Auger direct.

II - 2 - 1) Réflexion à l'état métastable

D'après CRAIG et DICKINSON (32), tous les atomes incidents ne se désexcitent pas, mais une partie d'entre eux se réfléchit, la réflexion étant fonction de l'angle d'incidence et du taux de couverture de la surface par des impuretés. BOIZIAU et al (33) ont en particulier étudié la réflexion d'atomes métastables d'hélium sur une cible de molybdène(110) et montré que le coefficient de réflexion, négligeable pour des angles d'incidence inférieurs à 50 degrés, devient important pour les grands angles et croît avec le taux d'exposition à un environnement contrôlé d'oxygène.

II - 2 - 2) Désexcitation radiative

Ce mécanisme de désexcitation est le moins probable. SHEKHTER (29) a en effet montré que la neutralisation d'un ion au voisinage d'un métal accompagnée de radiation est très faible ($\sim 5 \times 10^{-7}$).

D'après HAGSTRUM (30) la probabilité de tout processus radiatif ne peut être que faible, car le temps de vie de radiation ($\sim 10^{-8}$ sec.) est très long comparé au temps passé par une particule thermique dans une zone de quelques Angströms au voisinage de la surface (10^{-12} sec.).

Les seuls mécanismes d'interaction vraiment importants font donc intervenir des processus de type résonnant et Auger direct dont la durée de vie est beaucoup plus courte (10^{-14} sec.) (34).

II - 2 - 3) Mécanismes de désexcitation de type résonnant et Auger direct.

Nous adoptons à partir de ce paragraphe les notations utilisées par HAGSTRUM (34).

a - Ionisation résonnante + Neutralisation Auger : RI+AN

Ce mécanisme est représenté sur la figure /3a/.

Le travail de sortie du métal ϕ , est supérieur au potentiel d'ionisation $E_i'(s) - E'^*(s)$ de l'atome métastable, $E_i'(s)$ et $E'^*(s)$ étant respectivement les énergies d'ionisation et du niveau métastable effectives de l'atome situé à la distance s du métal. L'électron excité se trouve dans ce cas en face des niveaux libres du métal ; il peut donc, par Effet Tunnel, traverser la barrière de potentiel et effectuer une transition résonnante, symbolisée par la flèche ① . Un électron du métal situé à l'énergie ε_1 vient alors combler le niveau fondamental de l'atome laissé vacant, et l'énergie mise en jeu dans cette transition est captée par un second électron métallique ε_2 qui se trouve promu à l'énergie E au-dessus du niveau du vide (flèches ②). L'atome ionisé est donc neutralisé suivant un processus analogue à l'effet Auger décrit par AMELIO (35).

L'électron situé initialement au niveau d'énergie ε_1 perd une quantité d'énergie

$$E_i'(s) - \phi - \varepsilon_1$$

Récupérée dans le même temps par l'électron situé initialement en ε_2 cette quantité d'énergie peut aussi s'écrire :

$$E + \phi + \varepsilon_2$$

Egalant ces deux expressions nous avons donc :

$$E = E'_i\ (s) - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - 2\ \phi \qquad (II - 1)$$

Moyennant les approximations suivantes :

- probabilités de transition indépendante de l'énergie ε
- éléments de matrice de transition constants
- probabilités de transition égales pour les deux électrons situés initialement en ε_1 et ε_2
- densité d'états finals constante,

on montre que la probabilité, pour un électron du métal, d'être impliqué dans le processus, ne dépend que de $U(\varepsilon)$ densité d'états initiaux de la bande de valence (36, 37).

Il est alors possible de calculer la probabilité totale du processus RI + AN ; ce calcul repose sur le fait qu'une infinité d'états initiaux assemblés par paires donne lieu par processus Auger à un électron excité à la même énergie E ; les deux transitions symbolisées par les flèches ② étant égales, cela signifie que tous les états initiaux ε_1 et ε_2 placés symétriquement par rapport à l'énergie ε située à mi-chemin entre E et le fondamental de l'atome $-E'_i\ (s)$ engendrent des électrons d'énergie finale comprise entre E et E + dE ; nous avons alors d'après la figure /3a/ :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon + \Delta \qquad \varepsilon_2 = \varepsilon - \Delta \qquad (II - 2)$$

d'où $$E = E'_i\ (s) - 2(\varepsilon + \phi) \qquad (II - 3)$$

La probabilité élémentaire du processus RI + AN mettant en jeu les états décrits en (II - 2) doit être proportionnelle au produit des densités d'états initiaux $U(\varepsilon + \Delta)\ U(\varepsilon - \Delta)$; la probabilité totale s'écrit alors comme l'intégrale de ce produit, soit :

$$F(\varepsilon) = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} U(\varepsilon + \Delta)\ U(\varepsilon - \Delta)\ d\Delta \qquad (II - 4)$$

$F(\varepsilon)$ apparaît donc comme le produit d'auto-convolution de la fonction $U(\varepsilon)$.

L'énergie finale E étant reliée à ε par un simple changement de variable (II - 3), les deux distributions $F(E)$ et $F(\varepsilon)$ se trouvent proportionnelles. En inversant le produit d'auto-convolution (II - 4), il est alors possible, comme l'avait pressenti LANDER (38), d'obtenir des informations sur la densité des états occupés du métal $U(\varepsilon)$ à partir du spectre en énergie des électrons éjectés $F(E)$, quantité mesurée expérimentalement ; mais, comme nous le verrons plus loin, l'inversion d'un tel produit est assez complexe.

Notons, pour conclure, que de l'équation (II - 3) se déduit la valeur de l'énergie maximale E_{max} obtenue pour $\varepsilon = o$ (niveau de Fermi du métal) :

$$E_{max} = E'_i\ (s) - 2\phi \qquad (II - 5)$$

b - Désexcitation Auger directe : AD

Représenté sur la figure /3b/ ce mécanisme est, dans son principe, beaucoup plus simple que le précédent. Le travail de sortie du métal, ϕ, est dans ce cas inférieur au potentiel d'ionisation $E'_i\ (s) - E'_*\ (s)$ de l'atome métastable (avec les mêmes notations qu'en a) ; l'électron excité se trouve donc en face de niveaux occupés du métal vers lesquels il ne peut effectuer de transition résonnante. Le seul moyen de désexcitation est alors celui symbolisé par les flèches (3) : un électron de la bande de valence (ε) vient combler le niveau fondamental de l'atome laissé vacant tandis que l'électron excité se trouve éjecté à l'énergie E au-dessus du niveau du vide.

Le bilan d'énergie s'écrit alors :

$$E'_* - \varepsilon = \phi + E$$

d'où

$$E = E'_* - \varepsilon - \phi \qquad (II - 6) \quad (30)$$

Contrairement au mécanisme RI+AN qui fait intervenir deux électrons de la bande de valence, d'où un spectre en énergie des électrons éjectés en relation avec le produit d'auto-convolution de la densité d'états occupés au voisinage de la surface, le mécanisme AD, qui implique un seul électron, possède un spectre qui constitue l'image directe de la densité d'états.

De la même façon qu'en a- on déduit de l'équation (II - 6) la valeur de l'énergie maximale E_{max}, soit :

$$E_{max} = E'_{*} - \phi \qquad (II - 7)$$

II - 2 - 4) Cas d'une surface couverte

Lorsque le métal est couvert, soit de gaz adsorbés, soit d'une couche mince possédant des niveaux interdits, la situation n'est pas aussi simple que celle précédemment décrite.

L'atome métastable ne peut s'approcher de la surface métallique, et la compétition est possible entre les deux mécanismes RI+AN et AD, tant que le passage par Effet Tunnel de l'électron excité reste possible.

Cependant, ces processus de désexcitation faisant intervenir des transitions Auger, toujours de courte portée, seuls les électrons situés près de l'atome métastable vont interagir avec le niveau fondamental de celui-ci.

De plus, le métastable ne peut en aucun cas, nous l'avons vu, pénétrer dans le réseau métallique, la désexcitation a donc lieu hors du métal.

Tout ceci montre que les informations contenues dans l'émission électronique secondaire sont caractéristiques de la partie externe de la surface, c'est-à-dire de l'extension externe des fonctions d'onde électroniques de la surface.

II - 3) Résultats expérimentaux récents en MDS

En dépit de certaines difficultés expérimentales, de nombreux travaux ont été entrepris concernant l'interaction métastable-surface.

Les premières études se sont orientées vers la mesure de son rendement électronique global (39, 40, 41, 42, 43, 44) ; leurs résultats montraient surtout une grande sensibilité à l'état de la surface, mais ne donnaient que peu d'informations sur ses propriétés électroniques.

Seule l'analyse en énergie fournit des données essentielles sur le caractère superficiel de l'interaction et les mécanismes de celle-ci suivant le substrat utilisé.

Ainsi lorsque la cible est constituée d'un cristal moléculaire d'hydrocarbures aromatiques ou d'halogénures d'alcalins, le mécanisme est indiscutablement de type AD (45) ; ce dernier semble aussi prévaloir lors de l'interaction d'atomes métastables d'hélium avec une cible de palladium (111) couverte de CO (46).

D'autres auteurs ont aussi tenté d'expliquer leurs résultats selon ce processus (47) ; mais il est possible de montrer (48) que leurs difficultés d'interprétation ont une origine expérimentale (en particulier, présence dans leur source d'atomes d'hélium neutres d'énergie cinétique très élevée, ce qui sort du cadre de la MDS).

A l'inverse la première approche de l'interaction d'atomes He* avec une cible de molybdène (110) propre ou recouverte (49, 50, 51) conduit de toute évidence à une interprétation de type RI+AN.

La suite logique de ces travaux est alors l'analyse angulaire des électrons émis ; toute spectroscopie de surface est en effet influencée par les effets angulaires, un exemple particulièrement intéressant étant la photoémission résolue angulairement (ARUPS)(52). A l'instar de celle-ci, la MDS subit l'influence de tels effets, lesquels proviennent de deux origines :

- l'état initial : les fonctions d'onde des orbitales occupées peuvent être anisotropes. Les probabilités d'excitation, et donc d'émission, seront fortement dépendantes de ces orbitales.

- l'état final : l'électron émis peut être diffusé par le réseau du substrat ; suivant les auteurs, l'état final est approximé à une onde plane (53), ou décrit selon un modèle de diffusion multiple (54).

Ainsi doit-on trouver dans les lobes d'émission pour une énergie cinétique donnée, des informations sur la géométrie de la surface, les courbes de déconvolution fournissant, quant à elles, une image des anisotropies dans l'état initial.

Nous nous proposons donc dans cet ouvrage de développer les études précédemment entreprises sur le couple He^* - Mo(110) en exploitant les données de la MDS résolue angulairement (que nous noterons par analogie ARMDS).

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure 1 : Aspect géométrique de l'interaction He* - Mo(110)
Les valeurs des diamètres de He* et He sont tirées de la référence (30) ; celle du pas du réseau de Mo est tirée de la référence (8).

Figure 2 : Niveaux d'énergie de l'atome d'hélium (réf. (26)).

Figure 3 : Mécanismes de l'interaction métastable-surface
ⓐ RI + AN
ⓑ AD

Dans les deux cas, l'énergie finale de l'électron éjecté, E, est mesurée positivement à partir du niveau du vide E_v et les énergies des états initiaux dans la bande de valence, ε, sont mesurées positivement à partir du niveau de Fermi E_F.

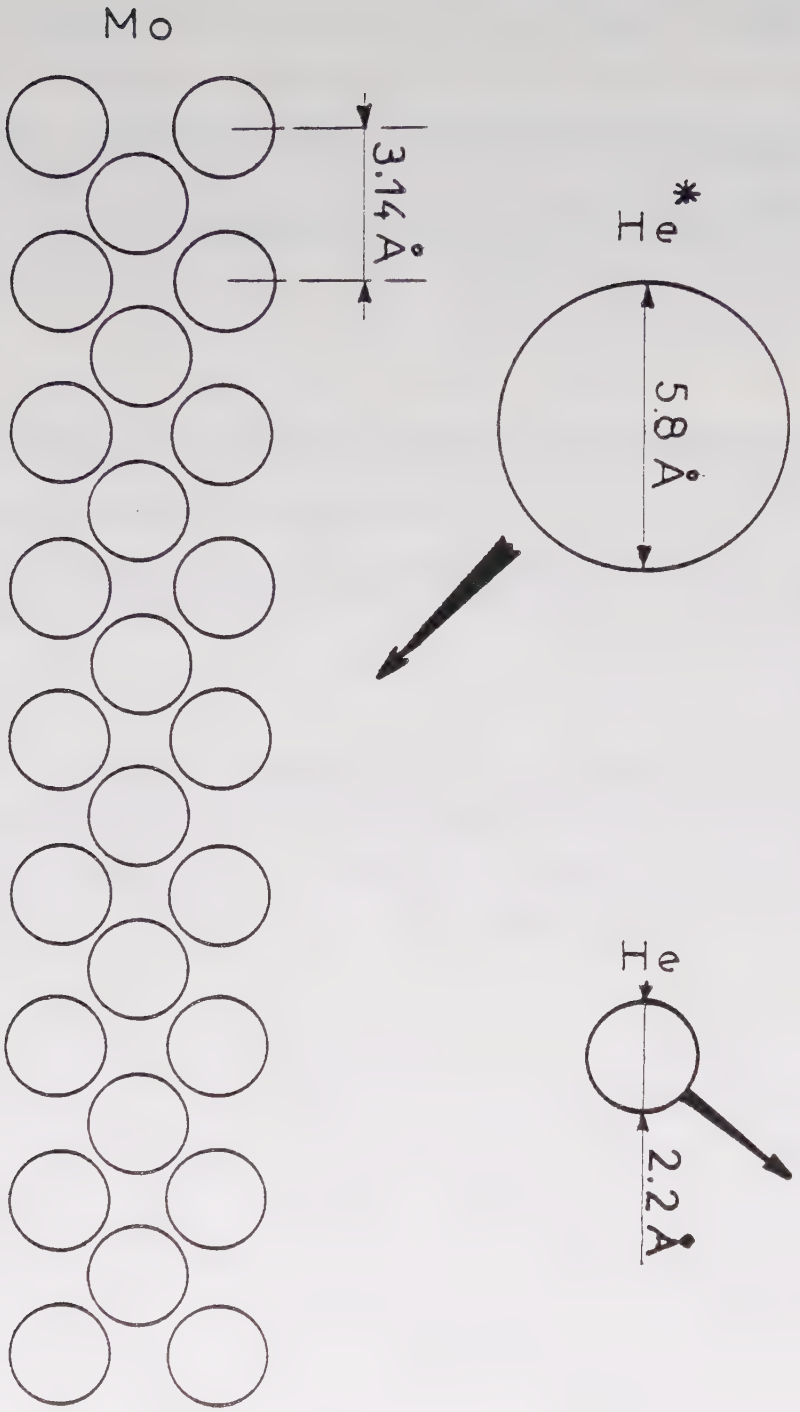


Fig. 1

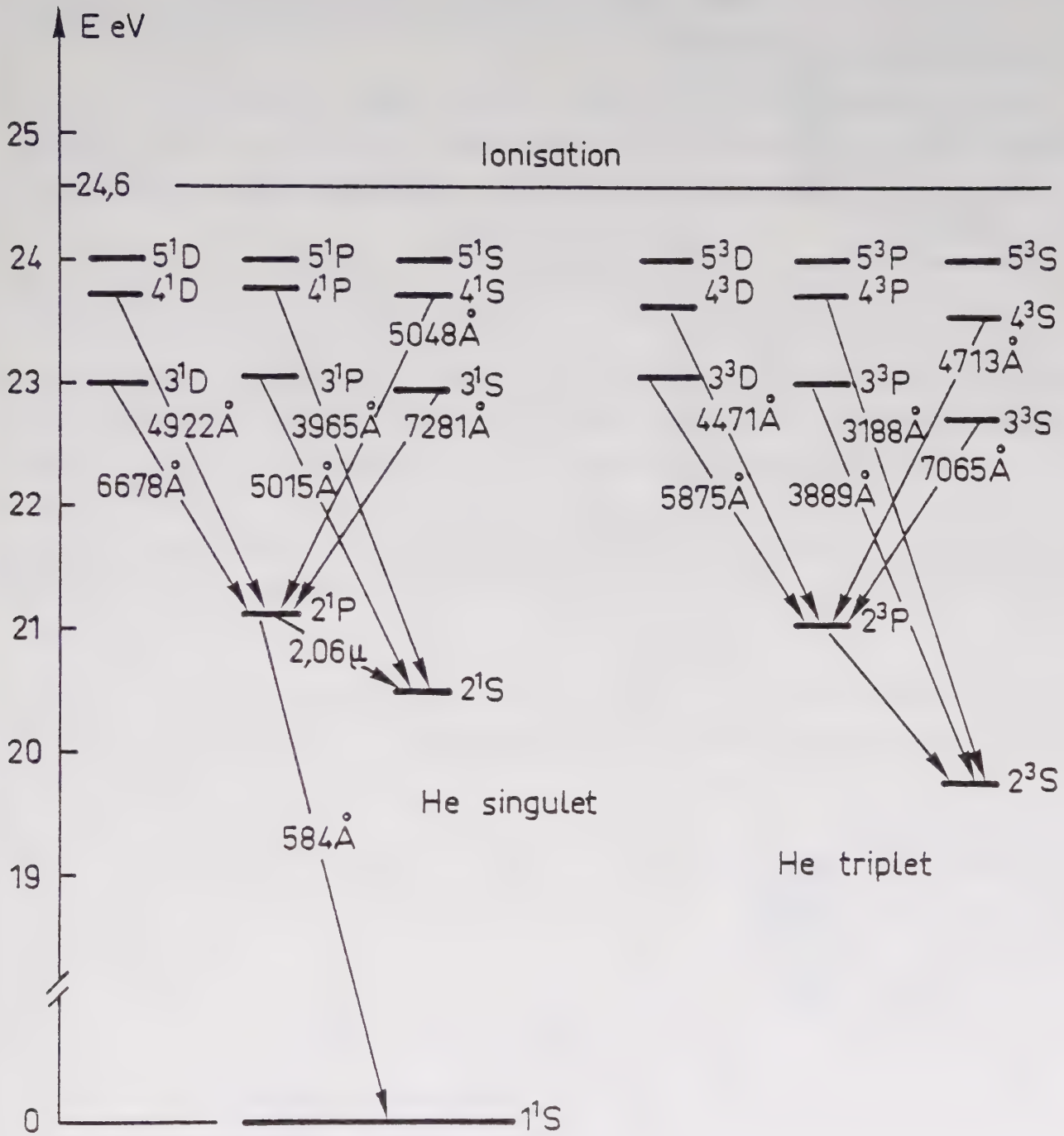

E eV
25
24,6
Ionisation
24
23
22
21
20
19
0
5¹D
4¹D
3¹D
5¹P
4¹P
3¹P
5¹S
4¹S
3¹S
5048Å
4922Å
3965Å
7281Å
6678Å
5015Å
2¹P
2,06μ
2¹S
584Å
1¹S
He singulet
5³D
4³D
3³D
5³P
4³P
3³P
5³S
4³S
3³S
4713Å
4471Å
3188Å
7065Å
5875Å
3889Å
2³P
2³S
He triplet

Fig. 2

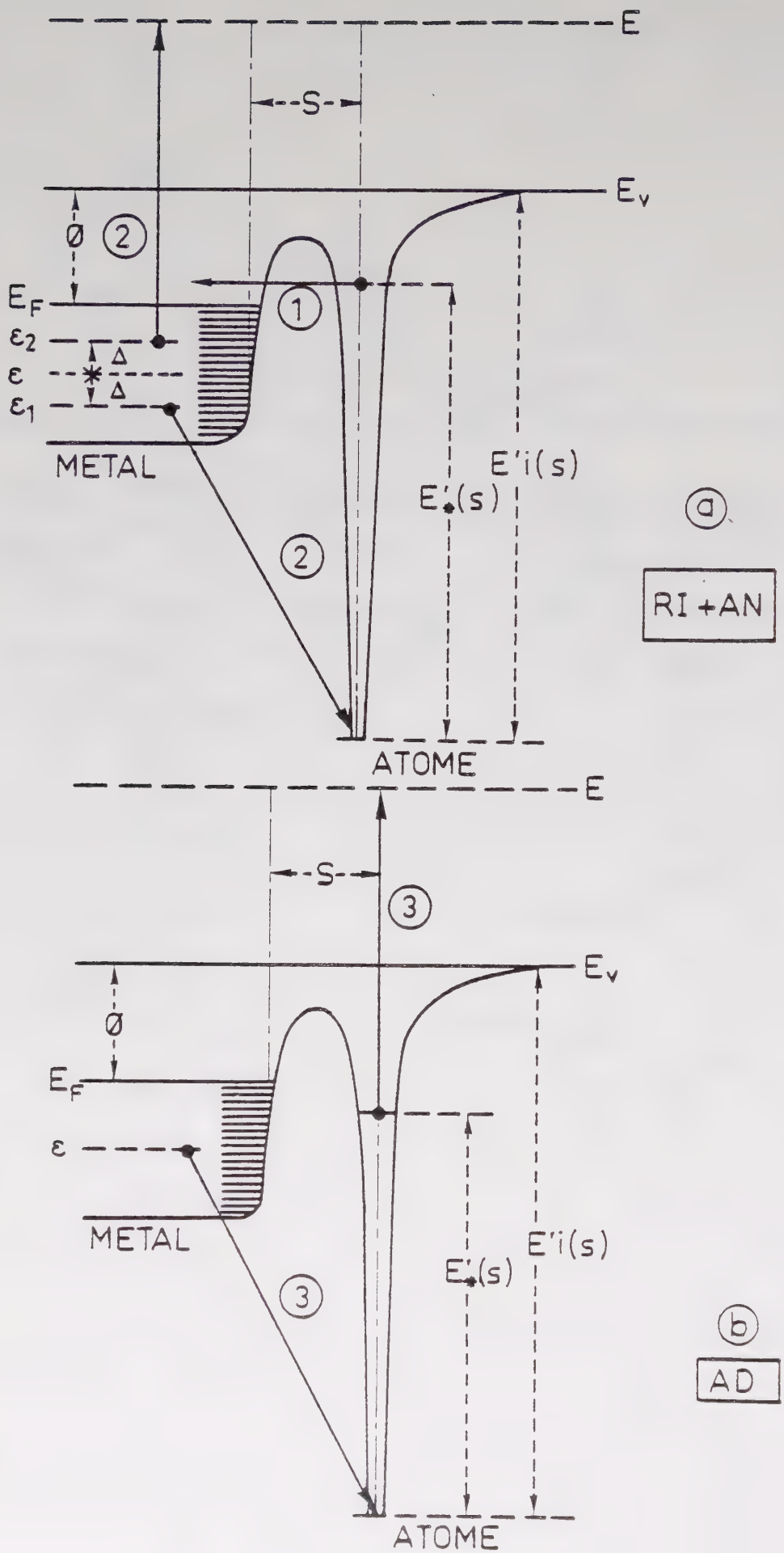

E
S
E_v
Ø
2
E_F
ε_2
Δ
ε
Δ
ε_1
1
METAL
E'i(s)
E'(s)
2
ATOME
a
RI +AN
E
S
3
E_v
Ø
E_F
ε
METAL
E'i(s)
E'(s)
3
ATOME
b
AD

Fig. 3

III - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

III - 1) Appareillage

Les difficultés expérimentales sont probablement un frein au bon développement de la méthode envisagée.

En effet, comme nous le montre la vue schématique de la figure /4/, le dispositif expérimental se compose de quatre parties essentielles, qui constituent quatre sources de difficultés :

- la source d'atomes métastables qui produit, outre des métastables, de nombreuses particules parasites à éliminer.

- le faisceau incident qui doit passer d'une région de haute pression (la source) à une région de très basse pression (l'enceinte expérimentale), d'où la nécessité d'un système de pompage performant.

- l'enceinte expérimentale qui contient les différents instruments de diagnostic et de mesure habituellement utilisés en spectroscopie de surface.

- enfin, l'instrumentation électronique qui doit permettre l'enregistrement simultané du signal provenant de chaque type de particules incidentes.

Prise séparément, chacune des quatre parties est d'un emploi classique, mais leur réunion adéquate n'est pas sans poser quelques problèmes.

III - 1 - 1) La source d'atomes métastables

La méthode classique de production d'atomes métastables est le bombardement électronique d'un gaz (55) :

- soit dans un jet atomique qui peut être, ou supersonique, ou obtenu par effusion à travers une galette de micro-canaux.

- soit dans une enceinte à haute pression, le faisceau de métastables étant créé par effusion thermique à travers un diaphragme et le flux suivant une loi en cos θ(θ angle polaire par rapport à l'axe perpendiculaire au plan du diaphragme).

Bien que le premier procédé présente des avantages quant à l'intensité et l'étroitesse de la distribution des vitesses (jet supersonique), c'est finalement le deuxième qui a été retenu.

Un courant d'excitation I_e = 8A correspondant à une tension V_e = 100V permet d'obtenir un courant électronique d'environ 0,9 A ; le diamètre du faisceau est de 8 mm au niveau de la cible, le diaphragme étant de 0,5 mm.

Le problème -qui se poserait aussi avec le premier procédé- est alors l'élimination des impuretés contenues dans le faisceau et susceptibles, en interagissant avec la cible, de donner une émission électronique secondaire.

Le bombardement électronique d'un gaz tel que l'hélium produit en effet :

- des atomes métastables singulet 2^1S et triplet 2^3S d'énergie cinétique E_c comprise entre 0,02 eV et 0,2 eV.

- des atomes fortement excités (états de Rydberg) de nombre quantique principal compris entre 20 et 100 (0,02 eV < E_c < 0,2 eV).

- des atomes neutres rapides, produits soit par neutralisation d'ions sur une surface, soit par échange de charge entre ions et atomes neutres (1 eV < E_c < 100 eV).

- des ions.

- des photons, en particulier la radiation 21,2 eV.

La première opération est le "quenching" de l'état 2^1S : le faisceau passe à travers une lampe à décharge fournissant une radiation de 2 μ, qui "pompe" le niveau singulet vers le niveau radiatif 2^1P.

Pour le travail présenté ici, le dispositif n'a pas été utilisé ; les expériences ont été menées avec les deux types de métastables.

La deuxième opération est la destruction des états de Rydberg par Effet Stark à l'aide d'un champ électrique de 2 kV/cm, celui-ci servant aussi à éliminer du faisceau les ions éventuels.

Ne restent alors dans le faisceau que les atomes métastables, les photons et les atomes neutres rapides.

Le seul moyen de séparer leurs effets au niveau de la cible est d'utiliser une méthode de temps de vol.

Le choix s'est porté, dans ce but, sur la pulsation de l'excitation de la source à l'aide du système représenté sur la figure /5a/ ; celui-ci permet d'exciter les atomes pendant un temps très court (135 µs) et de stopper l'excitation pendant un temps très long correspondant au reste de la période (1605 µs) ; compte-tenu de la distance entre source et cible (700 mm), la fréquence de répétition des impulsions doit être telle que les particules les plus lentes soient arrivées sur la cible avant que n'y parviennent les particules les plus rapides (photons) du paquet suivant (fig. /5b/).

L'équipement électronique associé permet d'enregistrer simultanément les signaux caractéristiques de chaque type de particules incidentes, plus particulièrement les signaux UPS et MDS ; certaines conditions permettent en effet de réduire la contamination du faisceau par les atomes rapides (48), par exemple :

- suppression, dans la source des parties métalliques en vue directe de la cible.

- configuration électrostatique dans la source destinée à éviter le déplacement des ions en direction de la cible.

III - 1 - 2) Le système de pompage

Le problème est, nous l'avons vu, de passer de la source où règne une pression variant de 10^{-1} à 10^{-2} Torr, à l'enceinte expérimentale où la pression est infiniment plus basse, de l'ordre de 10^{-10} Torr.

Le trajet source-cible étant relativement court, mais devant inclure les divers systèmes cités au paragraphe III-1-1, le choix s'est porté sur la succession de trois enceintes séparées par des diaphragmes (fig. /6a/) et possédant chacune une fonction particulière.

S'imposait alors un pompage propre à chaque enceinte, de manière à obtenir une pression adéquate sur l'ensemble du trajet du faisceau (le procédé permettant d'autre part une plus grande souplesse dans la maintenance de la manipulation).

Le dispositif expérimental comprend six groupes de pompage (fig. /8a/) :

- le premier, appelé groupe G (fig. /7/), est placé sur le circuit d'alimentation en hélium de la chambre ① ; il se compose d'une pompe à palettes (SOGEV : 5 m^3/H), d'une pompe à diffusion d'huile (EDWARDS) et d'une pompe ionique au titane. Les pressions sont mesurées à l'aide d'une jauge Pirani JP_1 et de deux jauges à ionisation J_1 et JP_2

- les trois groupes de pompage suivants, appelés 1, 2, 3 et correspondant aux chambres ② , ③ , ④ (fig. /7/) sont identiques (fig. /8b/) ; chacun se compose d'une pompe à palettes (SOGEV) et d'une pompe à diffusion d'huile (EDWARDS). La pression est mesurée à l'aide d'une jauge type Bayard - Alpert J_2 de fabrication SOGEV permettant des mesures jusqu'à 10^{-12} Torr.

- le cinquième groupe de pompage, appelé 0 (fig. /7/ et /8c/) est réservé au pompage sur la cryopompe CM500 (AIR LIQUIDE), afin d'obtenir, pour l'amorcer, une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr; il se compose d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile. Après isolement et arrêt de cette dernière par la vanne V1, l'ultravide est assuré dans l'enceinte expérimentale par la CM500 (pression de base inférieure à 10^{-11} Torr). La pression est mesurée directement sur la chambre à l'aide d'une jauge type Bayard - Alpert J_3.

- le dernier groupe de pompage, dit pompage auxiliaire (fig. /8a/) se compose d'une pompe à palettes seule ; il est destiné à pomper sur les manomètres des bouteilles de gaz utilisés et sur celui de la bouteille d'argon nécessaire à la CM500.

Ce système de pompage différentiel à trois étages permet d'obtenir, lorsque la source est en marche ($P_{He} = 10^{-1}$ Torr), une pression inférieure à 5.10^{-10} Torr au niveau de la cible.

III - 1 - 3) L'enceinte expérimentale

Construite en acier inoxydable et percée de nombreux hublots de saphir permettant une visualisation intérieure, elle s'organise suivant deux plans : le plan de mesure (fig. /6b/) et le plan de nettoyage (fig. /6c/).

a - Plan de mesure

Situé au centre de l'enceinte, il comprend deux éléments principaux : la cible et l'analyseur d'électrons.

- la cible

La cible a été prélevée dans un monocristal de molybdène, puis orientée par la méthode de Laue de façon à présenter une direction (110) horizontale.

De forme circulaire (diamètre 12 mm, épaisseur 1 mm), elle est suspendue à un porte-cible (RIBE R) permettant des rotations de la cible autour de ses axes horizontal et vertical.

Un système de translation verticale permet en outre de la porter à un niveau supérieur (plan de nettoyage).

Deux thermocouples (tungstène-rhénium) sont soudés sur la face arrière de la cible et sortent de l'enceinte au niveau du porte-cible ; ils sont destinés à mesurer la température de la cible en deux points diamétralement opposés de celle-ci de façon à obtenir une température moyenne.

- l'analyseur d'électrons

L'analyse en énergie des électrons secondaires s'effectue grâce à un analyseur électrostatique dispersif de type hémisphérique à 180° (56), solidaire d'un support mobile par rotation autour de la cible.

Deux modes de fonctionnement sont possibles :

- présence entre cible et analyseur d'un champ électrostatique qui concentre les électrons sur la normale à la cible ; cela a pour effet d'accroître le signal mesuré, mais celui-ci est distordu, surtout dans la partie basse énergie des spectres.

- mode résolu angulairement, donc sans champ électrostatique, dont l'inconvénient majeur est la faiblesse du signal mesuré, qui rend plus difficile le traitement des résultats.

Le travail présenté ici a nécessairement utilisé ce dernier mode de fonctionnement.

A la sortie de l'analyseur, les électrons sont détectés par un Channeltron dont le coefficient de multiplication varie de 10^7 à 10^8 suivant la tension appliquée à ses bornes ; nous avons travaillé avec une tension de 3000 V, ce qui permet au signal de ne pas dépasser une intensité de 10^4 coups/seconde, au-delà de laquelle le Channeltron cesse d'être linéaire. Même ainsi amplifié, le signal n'est cependant pas assez intense pour être analysé avec précision ; à la sortie du Channeltron il est donc dirigé vers un amplificateur ; il est de plus optimisé à l'aide d'aimants disposés à l'extérieur de l'enceinte.

Au niveau du plan de mesure se situent en outre deux éléments annexes :

- un deuxième Channeltron solidaire du support mobile et destiné aux mesures de flux total dans une direction donnée (flux incident ou flux secondaire après interaction avec la cible).

- un canon à électrons (0 à 3 kV) qui, assosié à l'analyseur, sert à la caractérisation de la surface par spectroscopie Auger.

b - Plan de nettoyage

Il comprend trois éléments :

- un canon à ions destiné au nettoyage de la cible par bombardement ionique (ions Ar^+).

- un canon à électrons destiné au nettoyage de la cible par bombardement électronique (chauffage).

- une cellule d'introduction de gaz qui sert à exposer la cible à des quantités connues de gaz.

III - 1 - 4) L'instrumentation électronique

Etant donné la faiblesse du signal observé (quelques milliers, ou même quelques centaines d'électrons détectés par seconde), il a été nécessaire de développer des techniques de comptage à faible niveau de bruit.

L'instrumentation électronique a deux fonctions essentielles :

- synchroniser la pulsation de l'excitation de la source au dispositif d'aiguillage du signal selon son temps d'apparition (quatre voies sont possibles).

- synchroniser le balayage en tension de l'analyseur d'électrons avec l'avance-canal des blocs de mémoire correspondants à chaque type de particules émettrices. L'ensemble est piloté par un ordinateur (T 2000 de TELEMECANIQUE) (57).

III - 2) Méthode de mesure

III - 2 - 1) Obtention de la surface propre

Il est reconnu que le molybdène(110) est très difficile à nettoyer.

Le cycle de nettoyage adopté fut tout d'abord celui-ci : oxydation de la surface, suivie d'un bombardement ionique et de montées en température.

Mais l'oxydation (durée : deux heures, pression d'oxygène : 2.10^{-6} Torr, température : 1000°C) eut pour conséquence le phénomène suivant : les spectres obtenus sur la surface soit-disant propre présentaient un pic attribuable à l'oxygène !

Nous avons donc été amenés à supprimer cette première phase de nettoyage pour ne garder que les deux autres.

Le bombardement ionique (durée : une heure et demie) utilise de l'argon sous environ 2.10^{-5} Torr, la tension appliquée au canon à ions étant de 2500 V. D'autre part, l'expérience montre qu'une polarisation positive de la cible (500 V) accroît l'efficacité de la méthode.

Le chauffage de la cible (1800°C) s'effectue par bombardement électronique, l'intervalle séparant deux flashes thermiques (7 au total) étant de quelques secondes. Le début des mesures intervient une vingtaine de secondes après le dernier flash.

III - 2 - 2) Déroulement de l'expérience

Le principe de l'analyse angulaire est le suivant :

le faisceau de métastables frappant la cible sous un angle d'incidence fixe θ_i, l'analyse en énergie des électrons émis s'effectue sous un angle variable θ.

L'angle d'incidence θ_i est repéré par la rotation de la cible autour de son axe vertical, l'angle d'analyse θ est repéré par la rotation de l'analyseur autour de la cible dans le plan horizontal.

Pour chaque angle θ_i, l'angle θ varie de 5° en 5° entre deux limites que nous désignerons par θ_{min} et θ_{max} :

- θ_{min} est le premier angle d'analyse pour lequel le faisceau incident n'est pas occulté par l'analyseur.

- θ_{max} est le dernier angle d'analyse au-delà duquel le signal de métaémission est trop faible pour être enregistré.

Il va de soi que θ_{min} et θ_{max} varient suivant l'angle θ_i envisagé.

Le déroulement de l'expérience diffère légèrement suivant les études entreprises (adsorptions progressives d'oxygène, adsorption de 100 L d'oxygène ou adsorption à saturation d'oxygène ou de CO), chacune étant réalisée à température ambiante.

- Adsorptions progressives :

pour θ_i, et donc θ_{min}, fixés, nous faisons une série d'adsorptions progressives à partir de la surface propre ; nous effectuons ensuite une série d'adsorptions identiques pour $\theta = \theta_{min} + 5°$, puis de même pour θ croissant de 5° en 5° jusqu'à θ_{max} inclus. Lorsque la première séquence de mesures est terminée, nous choisissons un autre θ_i et réappliquons la même procédure.

- Adsorption de 100 L :

pour θ_i, et donc θ_{min}, fixés, nous exposons la cible à une pression de 2.10^{-6} Torr d'oxygène pendant 62 secondes, puis nous faisons varier l'angle θ de 5° en 5° jusqu'à θ_{max} inclus. Nous refaisons de même avec un autre θ_i.

- Adsorption à saturation :

pour θ_i, et donc θ_{min}, fixés, nous effectuons sur la surface propre une première adsoption de 1000 Langmuirs, c'est-à-dire 10^{-5} Torr du gaz en question pendant 100 secondes. Nous fixons ensuite la pression d'oxygène ou de CO à 10^{-7} Torr, afin de garantir la saturation, et faisons varier l'angle θ de 5° en 5° jusqu'à θ_{max} inclus. La procédure est identique pour chaque θ_i.

Une "mesure", c'est-à-dire la durée d'une analyse pour θ_i, θ et un taux d'exposition fixés, fait intervenir neuf accumulations de 100 secondes chacune ; elle est donc de 15 minutes au total. Pendant une accumulation, le balayage en tension de l'analyseur a été de +1,02 V à -21,89 V pour les mesures concernant l'oxygène et de +0,89 V à -21,89 V pour celles concernant le CO.

Pendant chaque mesure, les spectres obtenus sont visualisés sur un écran cathodique, ce qui permet de suivre leur évolution.

A la fin de la mesure, les informations stockées en mémoire sont transférées à une télétype qui imprime le contenu de chaque canal et le retranscrit simultanément sur une bande perforée ; cette dernière, traitée à l'aide d'un programme adéquat, est traduite en données FORTRAN d'exploitation aisée.

Le tracé des spectres présentés dans cet ouvrage (fig. /10/ à /26/, /30/, /31/, /33/, /34/, /42/, /43/, /45/, /46/, /50/, /51/ et /53/ à /63/) est obtenu sur traceur BENSON, puis lissé à la main (sauf /45/, /46/, /50/, /51/).

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE III

Figure 4 : Diagramme du dispositif expérimental

Figure 5 : ⓐ Système de pulsation de la source
ⓑ Principe de la technique de temps de vol

Figure 6 : ⓐ Vue schématique de l'ensemble expérimental.
Cette figure montre la succession des différentes enceintes traversées par le faisceau (② , ③ , ④) depuis l'introduction du gaz (①) jusqu'à l'enceinte expérimentale (⑤).

1 Pa ≡ $7,5.10^{-3}$ Torr

ⓑ Enceinte expérimentale : plan de mesure
ⓒ Enceinte expérimentale : plan de nettoyage

Figure 7 : Groupe de pompage G

Figure 8 : ⓐ Disposition des différents groupes de pompage
ⓑ Groupes de pompage 1, 2, 3
ⓒ Groupe de pompage 0

Pour ces deux dernières figures, les notations sont les suivantes :

PP : pompe à palettes
PD : pompe à diffusion d'huile
PI : pompe ionique
PC : pompe cryogénique
P : piège à azote liquide
Mn : manomètre
JP : jauge Pirani
J : jauge à ionisation
V : vanne manuelle
Ther : thermotron
EV : vanne à commande électromagnétique
V' : vanne à commande à moteur électrique

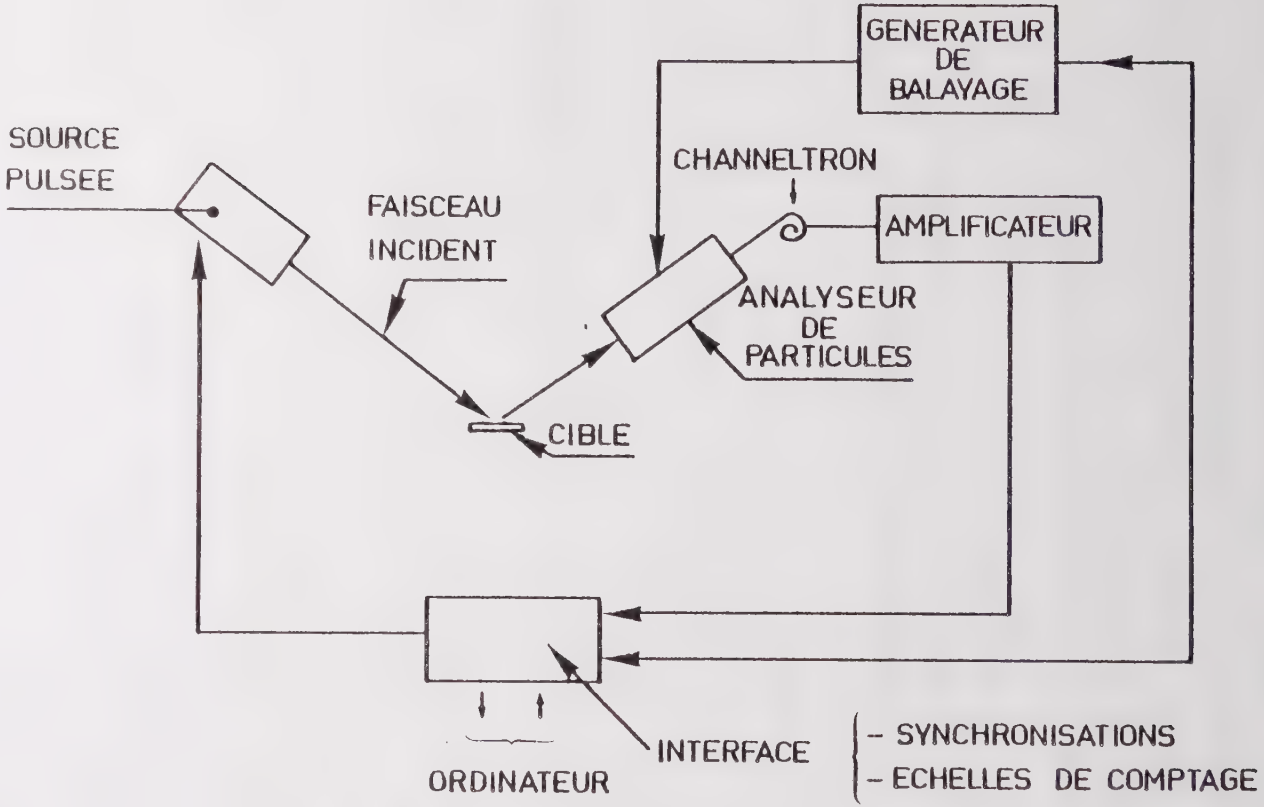

GENERATEUR
DE
BALAYAGE
SOURCE
PULSEE
CHANNELTRON
FAISCEAU
INCIDENT
AMPLIFICATEUR
ANALYSEUR
DE
PARTICULES
CIBLE
INTERFACE
- SYNCHRONISATIONS
- ECHELLES DE COMPTAGE
ORDINATEUR

Fig. 4

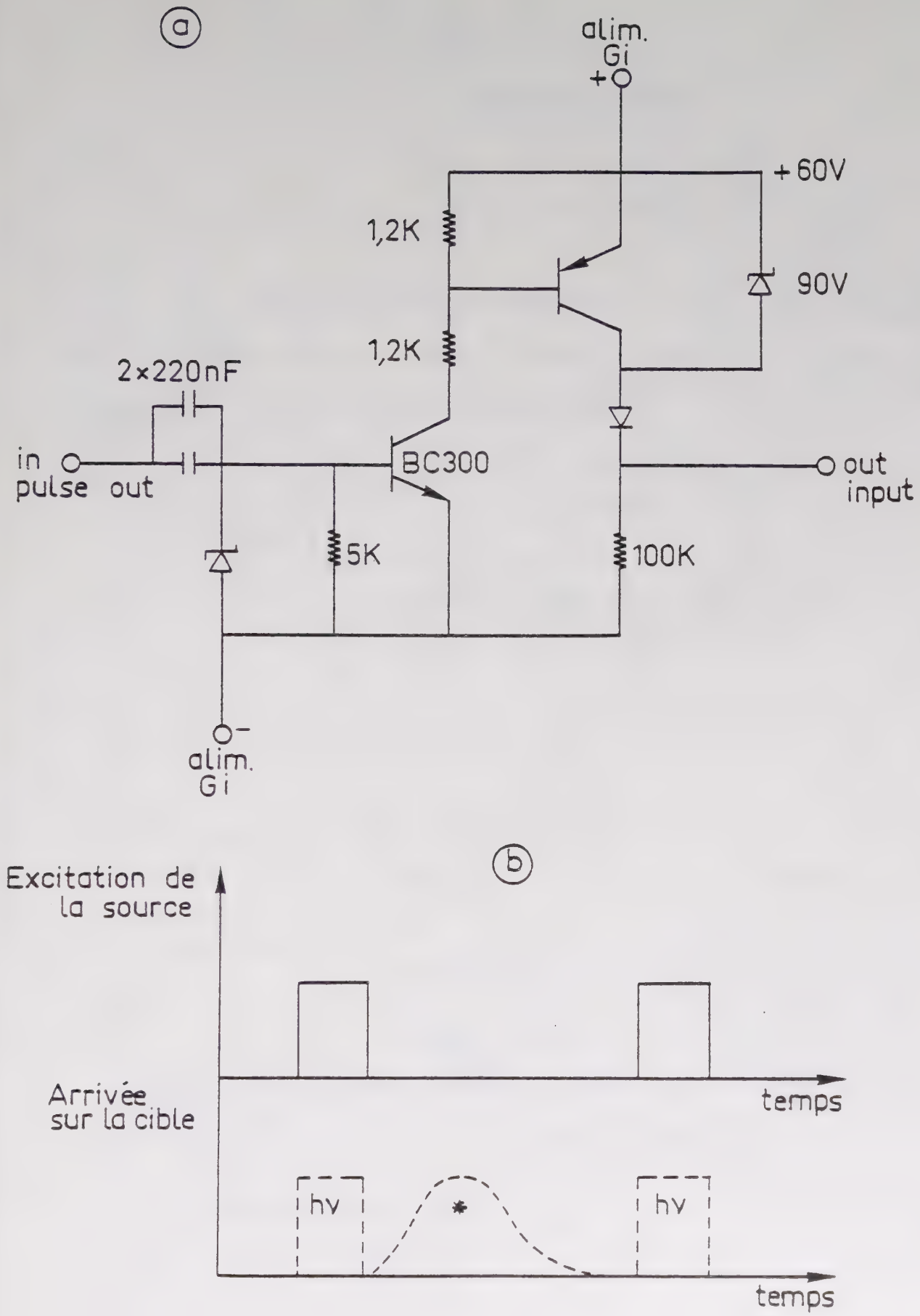

a
alim.
Gi
+
+ 60V
1,2K
90V
1,2K
2×220nF
in
pulse
out
BC300
out
input
5K
100K
alim.
Gi
b
Excitation de
la source
Arrivée
sur la cible
temps
hν
hν
temps

Fig. 5

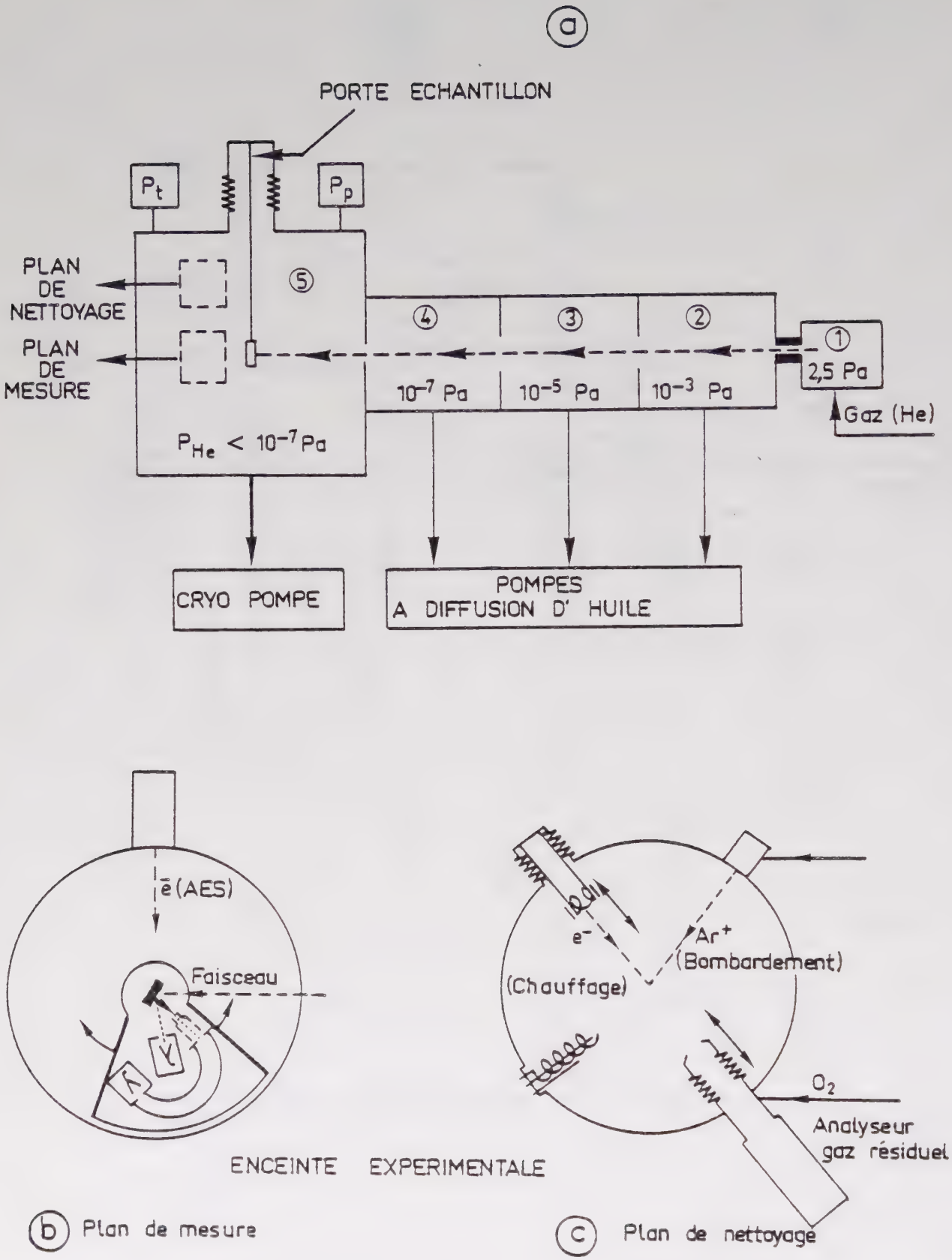

a
PORTE ECHANTILLON
Pt
Pp
PLAN DE NETTOYAGE
PLAN DE MESURE
⑤
④
③
②
①
2,5 Pa
Gaz (He)
10⁻⁷ Pa
10⁻⁵ Pa
10⁻³ Pa
P_He < 10⁻⁷ Pa
CRYO POMPE
POMPES A DIFFUSION D' HUILE
ē (AES)
Faisceau
Y
X
e⁻
Ar⁺ (Bombardement)
(Chauffage)
O₂
Analyseur gaz résiduel
ENCEINTE EXPERIMENTALE
b Plan de mesure
c Plan de nettoyage

Fig. 6

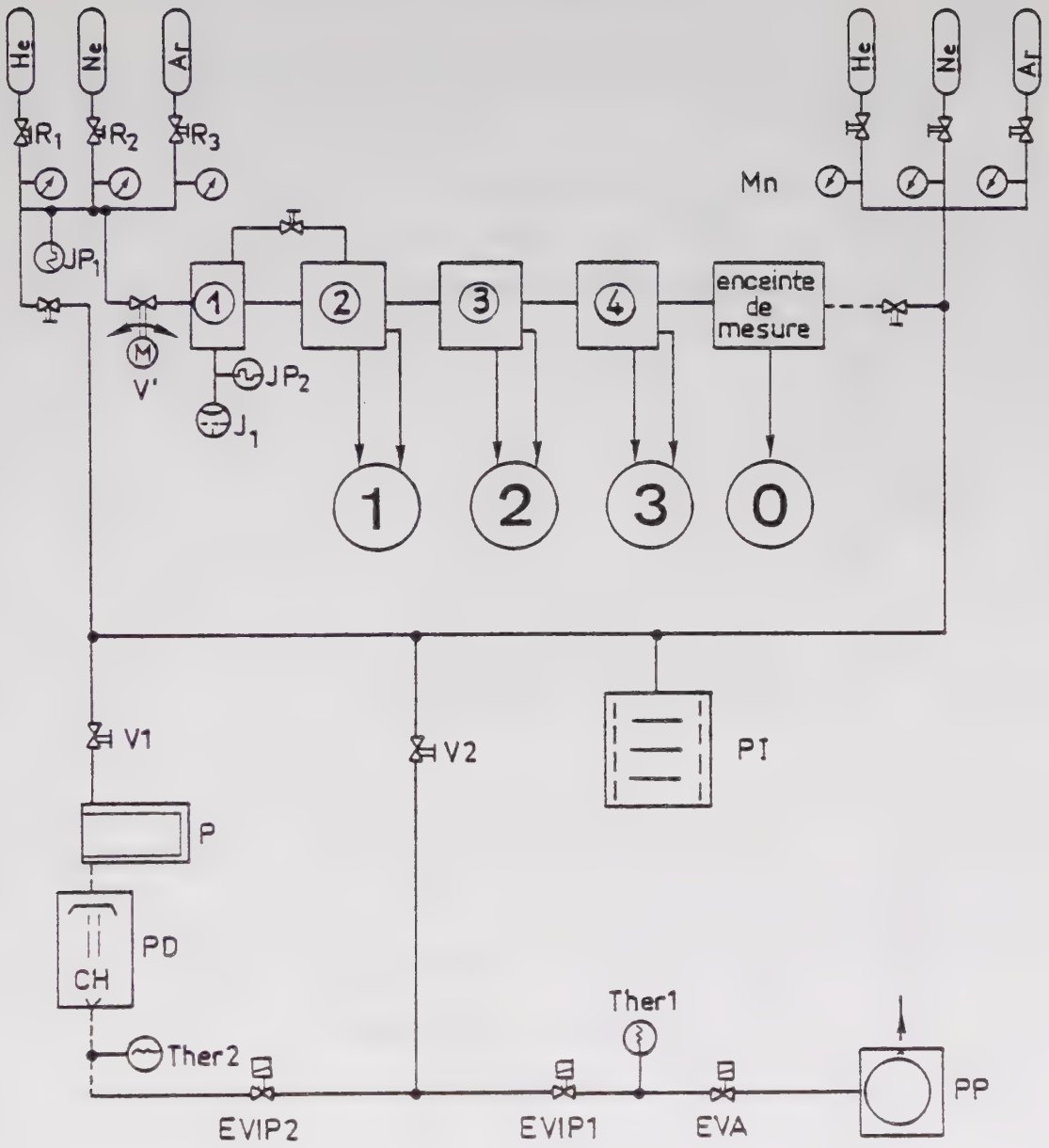
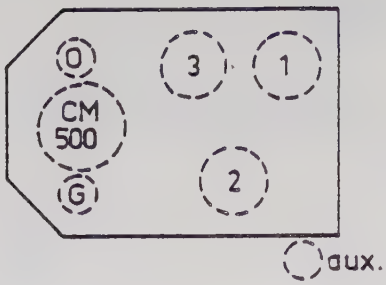
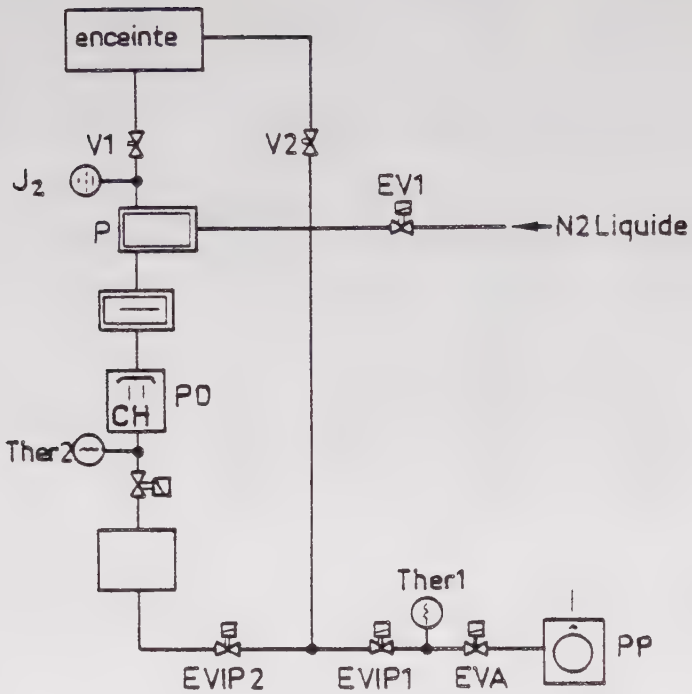

He
Ne
Ar
R1
R2
R3
JP1
V'
JP2
J1
1
2
3
4
enceinte de mesure
Mn
1
2
3
0
V1
V2
PI
P
PD
CH
Ther1
Ther2
EVIP2
EVIP1
EVA
PP

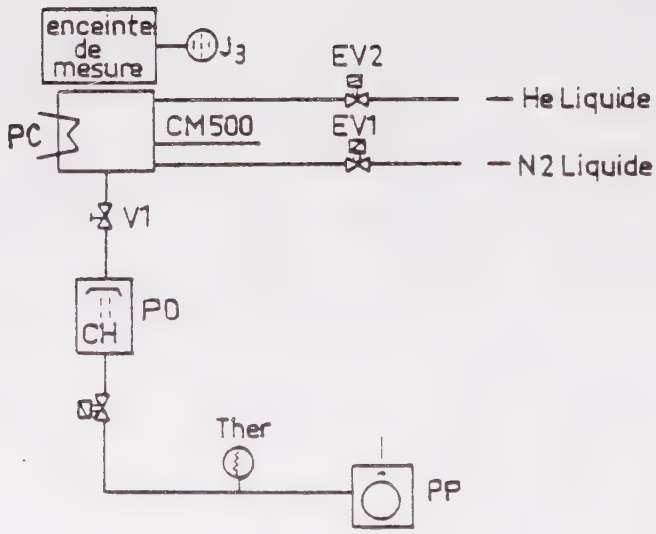
Fig. 7


0
3
1
CM
500
G
2
aux.

a


enceinte
V1
V2
J2
EV1
P
N2 Liquide
CH
P0
Ther2
Ther1
PP
EVIP2
EVIP1
EVA

b


enceinte de mesure
J3
EV2
He Liquide
PC
CM500
EV1
N2 Liquide
V1
CH
P0
Ther
PP

c

Fig. 8

IV - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE D'ADSORPTIONS PROGRESSIVES D'OXYGENE SUR Mo(110) AU MOYEN DE LA MDS RESOLUE ANGULAIREMENT

IV - 1) Rappel du principe des mesures

Comme nous l'avons vu au chapitre III, celles-ci se sont déroulées de la façon suivante :

. pour un angle d'incidence déterminé θ_i (successivement 35°, 45°, 55°) et un angle d'analyse θ croissant de 5° en 5° de θ_{min} à θ_{max}, effectuer des adsorptions successives d'oxygène sur la cible de molybdène, ceci à partir de la surface propre. Ces adsorptions, au nombre de neuf, correspondent aux expositions suivantes :

0,25 L
0,53 L
0,78 L
1,00 L
1,53 L
2,10 L
3,10 L
5,00 L
100 L

L = Langmuir

.. pour un angle d'incidence déterminé θ_i (successivement 35° et 55°) effectuer sur la surface propre une adsorption de 100 L d'oxygène et faire varier θ de 5° en 5° de θ_{min} à θ_{max}.

Dans les deux cas, le tableau (IV-1) donne les valeurs de θ_{min} et θ_{max} pour chaque θ_i :

θ_i	θ_{min}	θ_{max}
35°	20°	70°
45°	5°	60°
55°	0°	55°

Tableau (IV-1)

Le choix des neuf valeurs d'exposition s'est, quant à lui, effectué en considérant, pour θ_i = 45° et θ = 15°, la variation du signal global en fonction de l'exposition (fig. /9/) :

- pour le signal de métaémission cette variation est nulle entre 2 L et 13,5 L, faible entre 13,5 L et 25 L, un peu plus franche entre 25 L et 100 L. La seule partie vraiment intéressante de la courbe se situe entre 0 L et 2 L, et plus particulièrement entre 0 L et 1 L où la courbe accuse une nette décroissance. Ceci est en accord avec les résultats concernant la variation du rendement électronique total dû aux métastables (44) ; celui-ci montre en effet une décroissance rapide dans les premières étapes de l'adsorption, le signal restant ensuite constant à une valeur d'environ 70% du signal initial.

- le signal de photoémission présente des caractéristiques similaires -quoique plus prononcées- pour les mêmes valeurs 2 L → 13,5 L, 13,5 L → 25 L et 25 L → 100 L. Comme pour le signal de métaémission c'est dans la première partie de la courbe (0 L → 2 L) que se manifeste une brutale croissance puis redécroissance du signal avec un maximum à environ 0,5 L.

Le choix des neuf valeurs précitées se révèle donc le plus judicieux, car celles-ci sont les plus représentatives de l'évolution du phénomène : six valeurs très proches pour cerner le mieux possible la partie de la courbe contenant l'information (0,5 L → 2,10 L) précédant deux valeurs plus éloignées (3,10 L et 5,00 L), l'étude se terminant par une valeur proche de la saturation (100 L).

IV - 2) Résultats-Discussion

Les figures /10a/ à /15c/ représentent les spectres ARUPS obtenus pour θ_i = 35°, 45° et 55° ; les figures /16a/ à /21c/ représentent les spectres ARMDS pour ces mêmes angles.

Pour des raisons de clarté, nous n'avons retenu pour chaque angle d'incidence que les spectres correspondants aux premiers angles d'analyse, c'est-à-dire ceux pour lesquels le signal est vraiment important ; de la même façon, pour chaque angle d'analyse

nous nous sommes limités à ne représenter que les spectres correspondants à certaines valeurs d'exposition en oxygène.

Ceci étant posé, il convient, avant d'aborder l'étude de l'adsorption proprement dite, de faire quelques remarques sur le molybdène(110) propre.

IV - 2 - 1) Le molybdène(110) propre

a - Photoémission

Les caractéristiques essentielles d'un spectre de photoémission obtenu sur Mo(110) propre (noté OL) sont particulièrement visibles sur la figure /10a/, correspondant à $\theta_i = 35°$, $\theta = 20°$.

Identiques à ceux précédemment publiés (51), trois pics principaux apparaissent, situés respectivement à -2 eV, -5 eV et -13 eV sous le niveau de Fermi, celui-ci étant défini comme la coupure brutale côté haute énergie cinétique.

Les deux premiers pics sont en bon accord, du point de vue de leur position, avec ceux apparaissant sur les courbes de densité d'états de Mo(110) (58, 59) ; ils sont donc en quelque sorte la signature de la surface propre.

Le pic vers -13 eV est dû, quant à lui, à des électrons primaires ayant perdu une partie de leur énergie (excitations de plasmons, de transitions etc...), et à des électrons secondaires, c'est-à-dire des électrons ayant subi des collisions en cascade dans le solide avant leur émission.

Un dernier pic apparaît pour une énergie cinétique d'environ 1 eV : ce pic est en fait un pic parasite dû aux électrons créés par l'impact d'atomes rapides d'hélium (48).

La comparaison avec les spectres sur Mo(110) propre obtenus pour $\theta_i = 35°$ et θ variant de 20° à 45° (fig. /10a/ à /11c/) montre une croissance importante de ce dernier pic, au détriment, semble-t-il, du pic des électrons secondaires qui, lui, devient très faible.

Ce comportement est exactement l'inverse pour la deuxième série de mesures, soit $\theta_i = 45°$, θ variant de 15° à 40° : de faible amplitude pour θ petit, le pic des électrons secondaires devient prédominant pour θ élevé, le pic dû aux rapides n'apparaissant, quant à lui, que pour $\theta = 40°$.

Pour le dernier angle d'incidence ($\theta_i = 55°$), les spectres évoluent assez peu, en forme et en amplitude, entre le début ($\theta = 0°$) et la fin ($\theta = 25°$) de la série de mesures. Il y a cependant des différences vis-à-vis des spectres obtenus à incidence moins élevée : absence de rapides d'une part, et moins bonne résolution des pics près du niveau de Fermi à angle θ égal d'autre part ; seule est assez visible la structure vers -5 eV.

Pour tout angle d'incidence, celle-ci reste d'ailleurs la moins atténuée au cours de l'analyse, les autres structures caractéristiques disparaissant lorsque θ croît.

En résumé, la résolution des spectres est d'autant meilleure que l'incidence est plus faible et que l'angle d'analyse se rapproche de la normale.

b - Métaémission

Si l'on considère l'ensemble des spectres de métaémission caractérisant la surface propre, deux observations s'imposent :

- la première est que la forme de tout spectre ARMDS est radicalement différente de celle de son homologue ARUPS (mêmes θ_i et θ).

- la deuxième est que les étendues ΔE_{MDS} et ΔE_{UPS} de deux spectres homologues sont aussi très différentes.

Ces deux observations préliminaires sont un argument fondamental en faveur de la validité du mécanisme RI+AN proposé au chapitre II ; en effet, dans le cas d'un mécanisme à un électron deux spectres ARUPS et ARMDS correspondants aux mêmes valeurs d'angle d'incidence et d'analyse devraient être très semblables, sinon identiques.

L'hypothèse d'un processus à deux électrons se trouve confirmée de deux manières :

- d'une part, par le très bon accord entre les spectres ARMDS et le spectre INS publié par HAGSTRUM (31) sur du molybdène polycristallin ; seules existent de petites différences pour $\theta_i = 35°$, $\theta = 40° - 45°$.

- d'autre part, par l'incompatibilité concernant la valeur de l'énergie potentielle du métastable, E'_* , tirée de l'équation (II-7).

Pour calculer E'_* , il nous faut connaître le travail de sortie ϕ ; celui-ci s'obtient à partir de la formule fondamentale de la photoémission :

$$\Delta E_{UPS} = h\nu - \phi \qquad \text{(IV-1)}$$

dans laquelle $h\nu$ représente la radiation utilisée et ΔE_{UPS} l'étendue du spectre UPS.

Considérons par exemple $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$ (fig./14a/ et /22/) :

l'étendue ΔE_{UPS} est égale à 16,3 eV (17,8 eV lu sur la figure /14a/, valeur à laquelle on doit retrancher deux fois la résolution en énergie, correspondant aux deux extrémités du spectre, soit environ 1,5 eV) ; $h\nu$ étant essentiellement égal à 21,2 eV dans les conditions de fonctionnement de la source, nous avons d'après l'équation (IV-1) $\phi = 4,9$ eV, en bon accord avec la valeur généralement admise pour Mo(110) propre (60).

Reportant alors dans l'équation (II-7) la valeur de ϕ et celle de ΔE_{MDS} égale à 12,5 eV (même calcul que pour ΔE_{UPS}), nous obtenons $E'_* = 17,4$ eV beaucoup trop faible par rapport aux valeurs théoriques (20,6 eV pour 2^1S et 19,8 eV pour 2^3S) ; ce résultat nous conduit par conséquent à éliminer le processus à un électron.

L'équation (II-5) aboutit en revanche à une valeur de E_i' parfaitement compatible (22,3 eV) avec les mesures d'HAGSTRUM, qui admet la possibilité d'un décalage de plus de 2 eV pour le potentiel d'ionisation de l'hélium en interaction avec un solide (30).

Dans le cas d'une surface propre de molybdène(110), un mécanisme à deux électrons semble donc le seul valable pour décrire l'interaction métastable-surface.

IV - 2 - 2) L'adsorption d'oxygène

a - Photoémission

Comme l'ont montré de précédentes observations (51), l'allure des spectres varie notablement au cours de l'adsorption.

Quels que soient θ_i et θ, on note la disparition des structures caractéristiques, la dernière à disparaître étant celle à -5 eV, ceci pour un taux d'exposition de 1,00 L. L'atténuation du pic situé près du niveau de Fermi (lorsqu'il est visible) est, en revanche, quasi-immédiate : elle intervient par exemple vers 0,53 L pour $\theta_i = 35°$, $\theta = 20°$ (fig. /10a/) et même à 0,25 L pour $\theta_i = 55°$, $\theta = 10°$ (fig. /14c/).

Corrélativement à la disparition de cette structure se développe progressivement un nouveau pic situé vers -6 eV. Apparaissant pour des taux d'exposition de 0,53 L - 1,00 L, il devient de plus en plus important lorsque se prolonge l'adsorption, comme en témoignent les résultats de l'analyse angulaire réalisée à 100 L pour $\theta_i = 35°$ et $\theta_i = 55°$ (fig. /23a/ et fig. /24a/) ; il présente de plus un maximum d'intensité, pour des angles d'analyse de 30° et 40°, quelle que soit l'incidence.

Ce pic peut être immédiatement attribué au niveau 2p des atomes d'oxygène adsorbés ; il découle de ceci que l'adsorption de l'oxygène sur Mo(110) s'effectue de façon dissociative.

b - Métaémission

La forme des spectres ARMDS subit aussi un profond changement lorsque l'on passe de la surface propre à la surface couverte ;

le brusque décalage du pic principal vers les basses énergies cinétiques pour $\theta_i = 35°$, et ce, dès le début de l'adsorption (0,25 L), montre en particulier l'extrême sensibilité de la méthode utilisée.

Ce déplacement se poursuit, quoique de façon moins prononcée, au cours de l'adsorption ; simultanément, la pente des spectres devient de moins en moins abrupte côté haute énergie ; ce creusement des courbes suggère une diminution du nombre d'électrons concernés par l'interaction dans la zone de la bande de valence située sous le niveau de Fermi.

Ce phénomène, déjà observé en photoémission pour le tungstène (61) et le molybdène(100) (62), peut être attribué à la disparition des états de surface durant l'adsorption, états de surface étudiés pour Mo(110) par C. NOGUERA et al (63). Rappelons brièvement qu'un état de surface est un état d'énergie susceptible d'apparaître dans une bande interdite dont la position spatiale est voisine de la surface, par exemple dans la bande interdite intervenant au croisement de deux bandes (60).

A cette disparition vient de plus se superposer, en MDS, l'occultation des électrons de la bande de valence du métal par la couche d'oxygène adsorbée.

Pour $\theta_i = 35°$, $\theta = 20°$-$30°$ (fig./16a/ et /16c/),on peut toutefois remarquer un léger renflement des spectres ARMDS vers 6 eV sous le niveau de Fermi ; ce fait peut laisser suggérer une faible participation du mécanisme de désexcitation Auger directe. Cette éventualité ne se trouve cependant guère confirmée par l'examen des spectres des figures /23b/ et /24b/ : pour une exposition prolongée à l'oxygène telle que celle-ci (100 L), aucune singularité n'est visible. La probabilité d'un mécanisme à un électron du type :

$$He^* + O_{(2p)} \longrightarrow He + O^+ + e^-$$

semble en fait du même ordre de grandeur que l'incertitude dûe à la dispersion statistique du signal (environ 3%) ; un tel processus est donc légitimement négligeable.

Un calcul similaire à celui mené au paragraphe IV-2-1(b) avec $\Delta E_{UPS} = 15$ eV, $\phi = 6,2$ eV et $\Delta E_{MDS} = 10,5$ eV (fig./24a/ et

/24b/) conduit d'autre part, comme pour Mo(110) propre, à une valeur E_i' très satisfaisante (22,9 eV) ; ceci laisse donc supposer que, pour une adsorption de 100 L, l'interaction métastable-surface reste régie par le mécanisme RI+AN ; notons par ailleurs que la valeur du travail de sortie calculée est en bon accord avec celle publiée par HAYEK et al (11).

Un phénomène très important est cependant à signaler à fort taux d'exposition : la réapparition, en ARUPS, d'une structure à -2 eV sous le niveau de Fermi, particulièrement visible pour $\theta_i = 35°$, $\theta = 30° \rightarrow 50°$ (fig./23a/) et $\theta_i = 55°$, $\theta = 0° \rightarrow 45°$ (fig. /24a/).

Ce fait assez inattendu à priori, bien que déjà observé par EASTMAN et CASHION (64) lors d'une adsorption sur le nickel, semble caractéristique de la saturation, comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE IV

Figure 9 : Evolution du signal global en fonction de l'exposition ($\theta_i = 45°$, $\theta = 15°$).

Courbe supérieure : signal dû aux photons

Courbe inférieure : signal dû aux métastables

Figures 10 à 21 (inclus) : Adsorptions progressives d'oxygène sur Mo(110)

Figure 10 et 11 : Spectres ARUPS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 45°

Figures 12 et 13 : Spectres ARUPS pour $\theta_i = 45°$, θ variant de 15° à 40°

Figures 14 et 15 : Spectres ARUPS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 25°

Figures 16 et 17 : Spectres ARMDS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 45°

Figures 18 et 19 : Spectres ARMDS pour $\theta_i = 45°$, θ variant de 15° à 40°

Figures 20 et 21 : Spectres ARMDS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 25°

Figure 22 : Effets angulaires sur Mo(110) propre pour $\theta_i = 55°$.

Figures 23 et 24 : Adsorption de 100 Langmuirs d'oxygène sur Mo(110) (exploration angulaire)

Figure 23 : ⓐ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 70°

ⓑ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 70°

Figure 24 : ⓐ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 55°

ⓑ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 55°

Dans tout ce chapitre { E_C : énergie cinétique
résolution en énergie $\Delta E_C \simeq 0{,}8$ eV
niveau de Fermi E_F défini comme la coupure à haute énergie E_C en ARUPS
résolution angulaire $\Delta\theta \simeq 5°$.

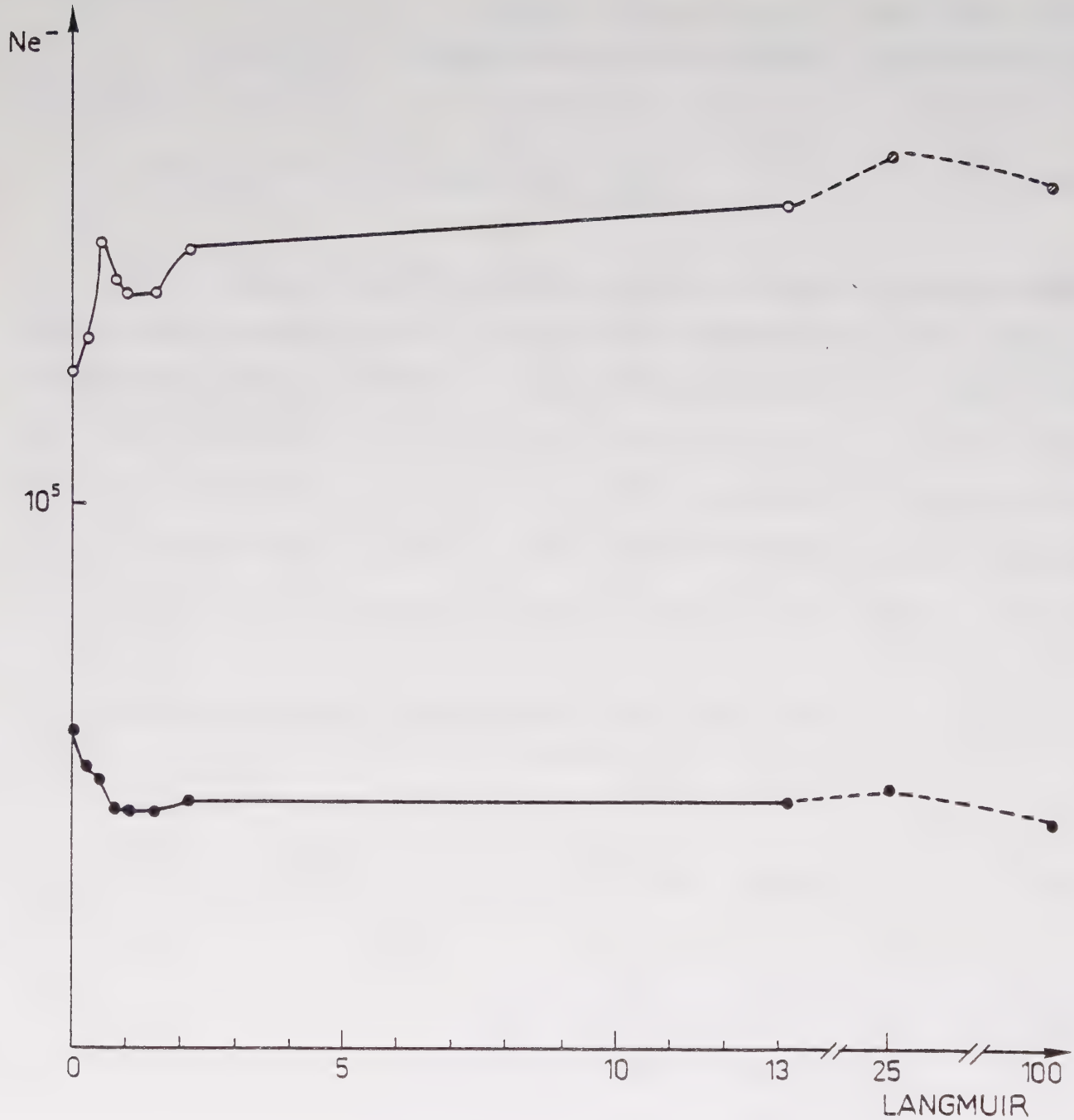


Fig. 9

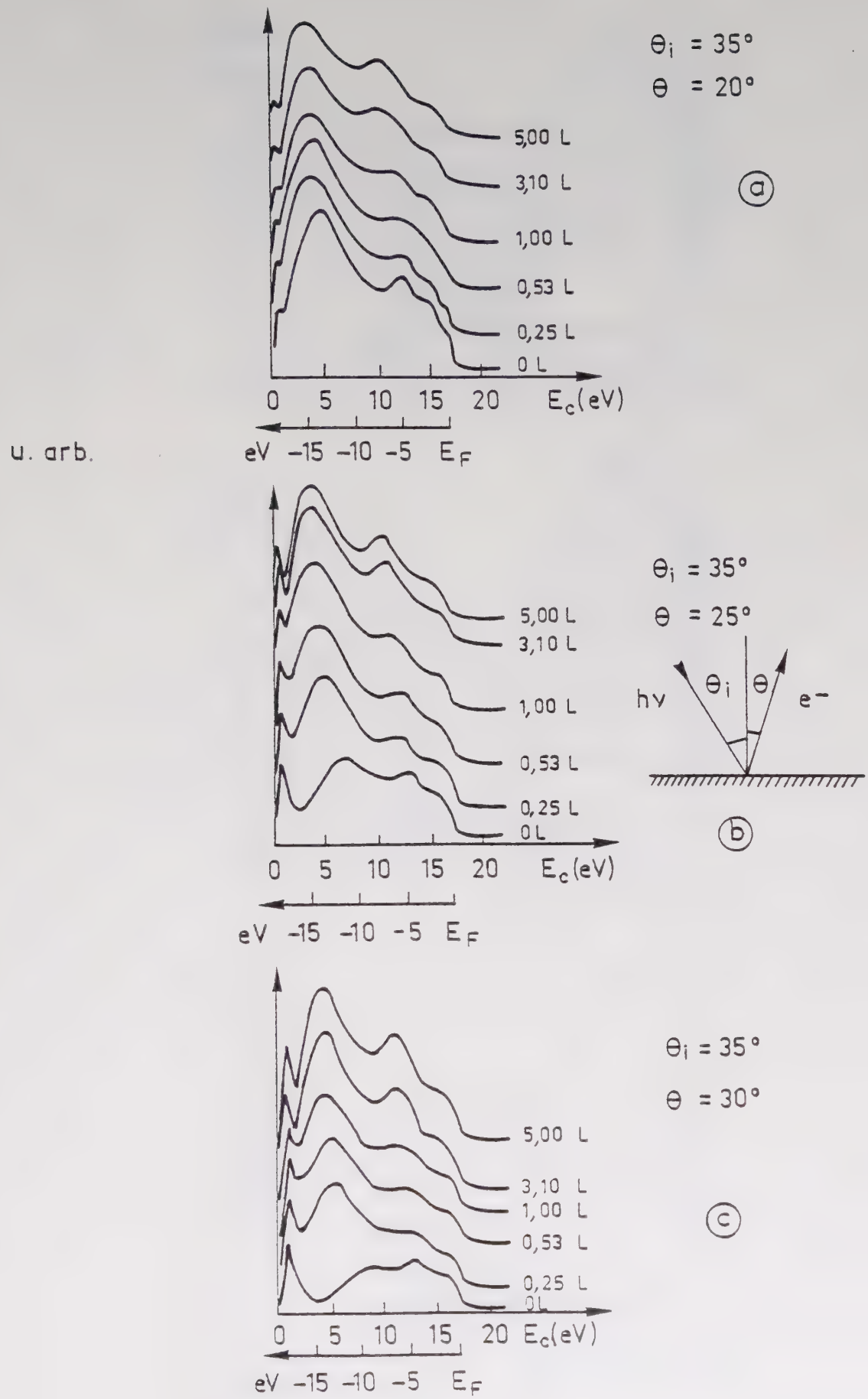
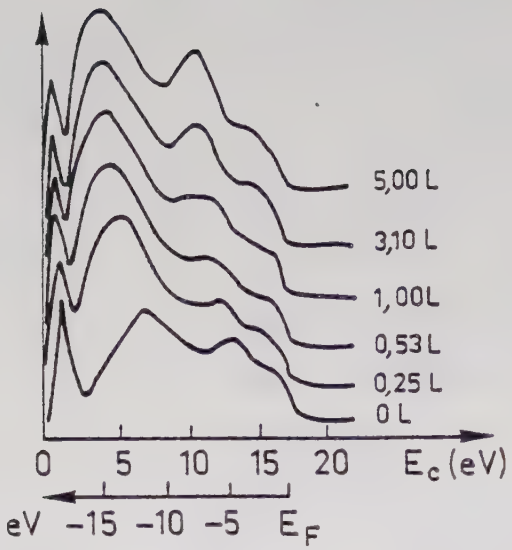

θi = 35°
θ = 20°
a
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec(eV)
u. arb.
eV −15 −10 −5 EF
θi = 35°
θ = 25°
hν
θi
θ
e−
b
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec(eV)
eV −15 −10 −5 EF
θi = 35°
θ = 30°
c
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec(eV)
eV −15 −10 −5 EF

Fig. 10

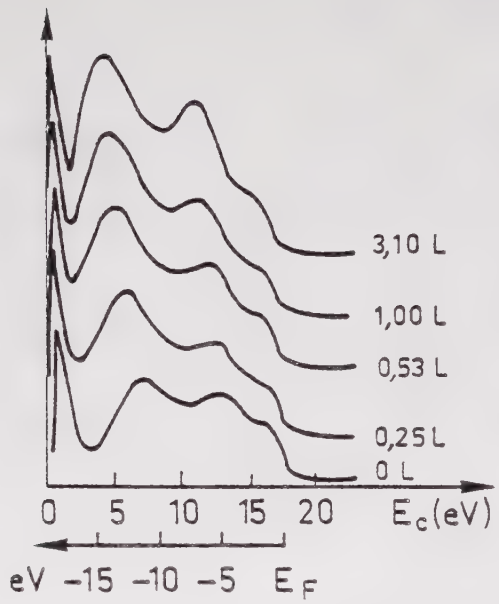


θ_i = 35°

θ = 35°

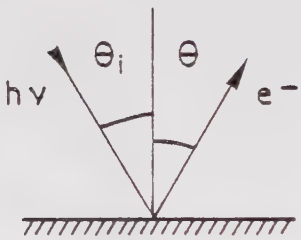
(a)

u. arb.

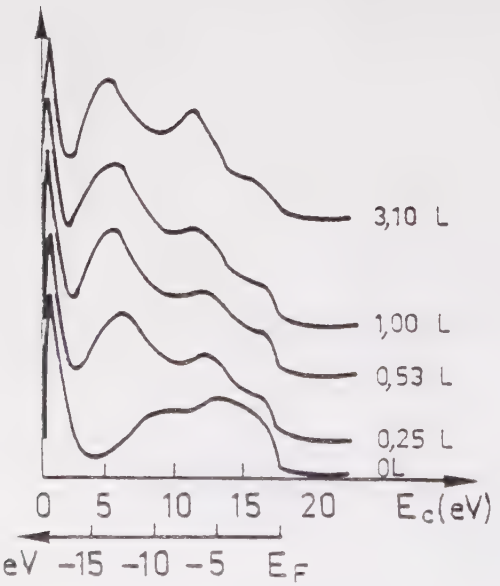


θ_i = 35°

θ = 40°



(b)



θ_i = 35°

θ = 45°

(c)

Fig. 11

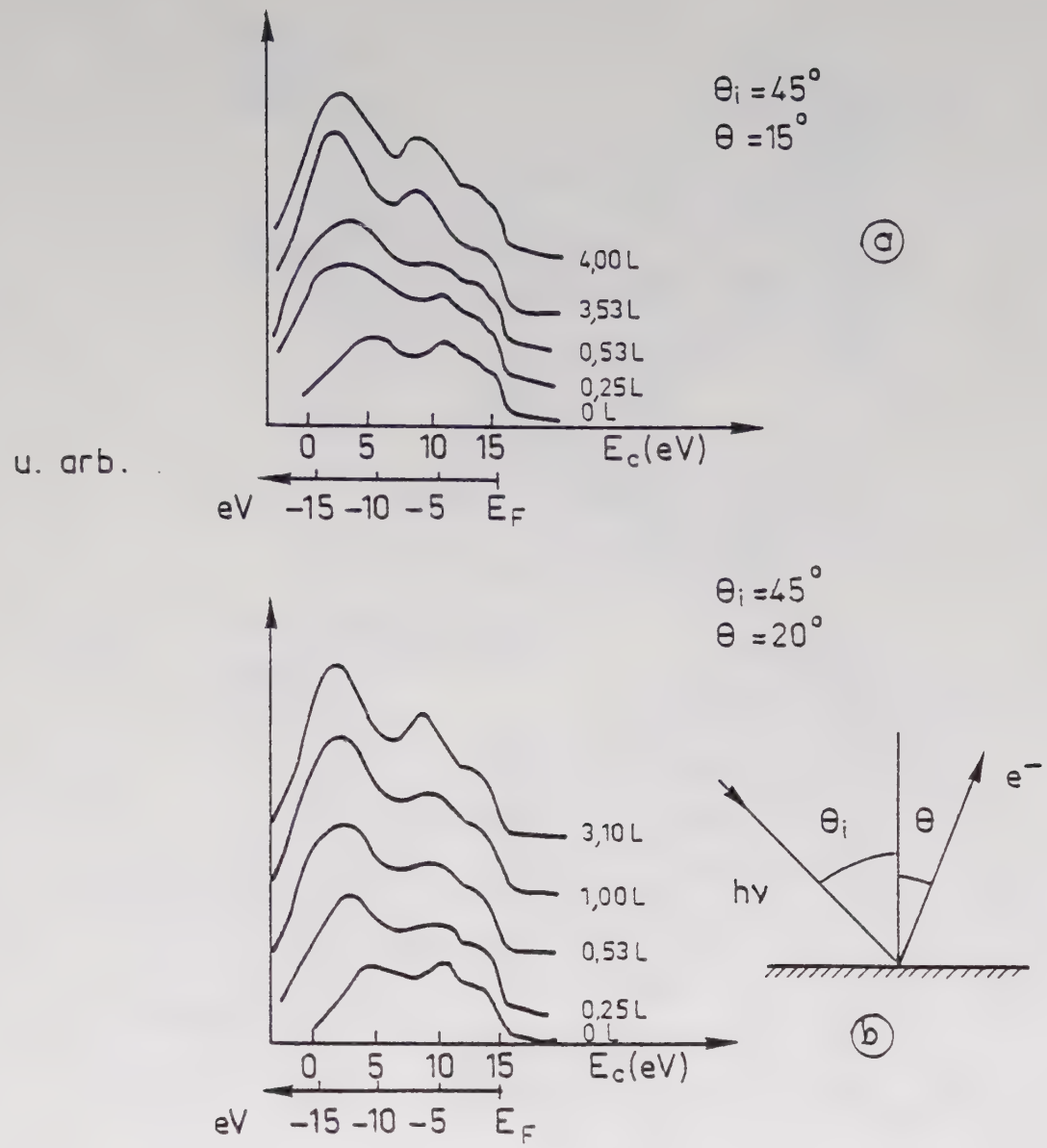

θi = 45°
θ = 15°
a
4,00 L
3,53 L
0,53 L
0,25 L
0 L
u. arb.
0 5 10 15
Ec(eV)
eV −15 −10 −5 EF
θi = 45°
θ = 20°
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15
Ec(eV)
eV −15 −10 −5 EF
e⁻
θi
θ
hν
b
θi = 45°
θ = 25°
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec(eV)
eV −15 −10 −5 EF
c

Fig 12

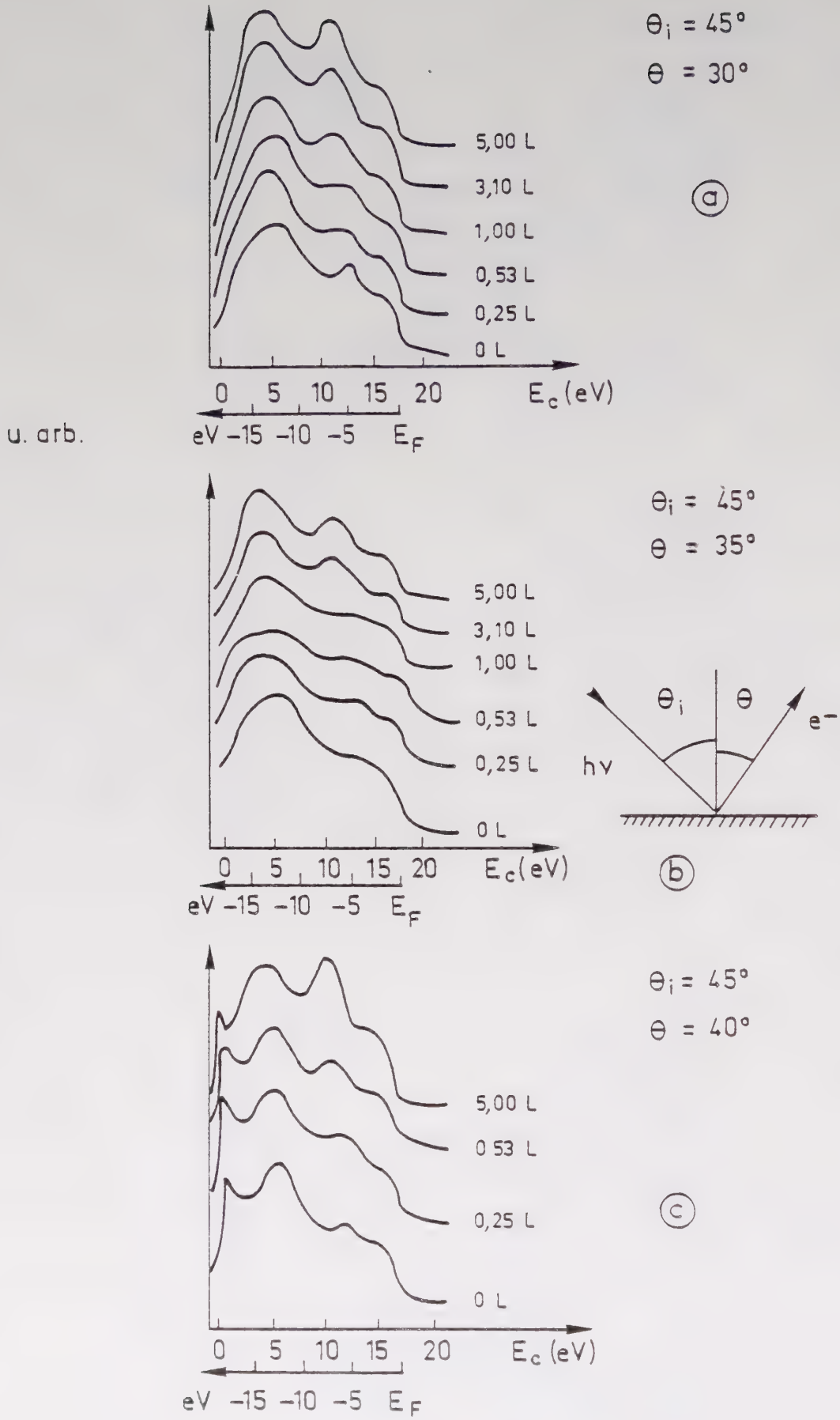

θi = 45°
θ = 30°
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec (eV)
eV −15 −10 −5 EF
a
u. arb.
θi = 45°
θ = 35°
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec (eV)
eV −15 −10 −5 EF
θi
θ
e−
hν
b
θi = 45°
θ = 40°
5,00 L
0 53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec (eV)
eV −15 −10 −5 EF
c

Fig. 13

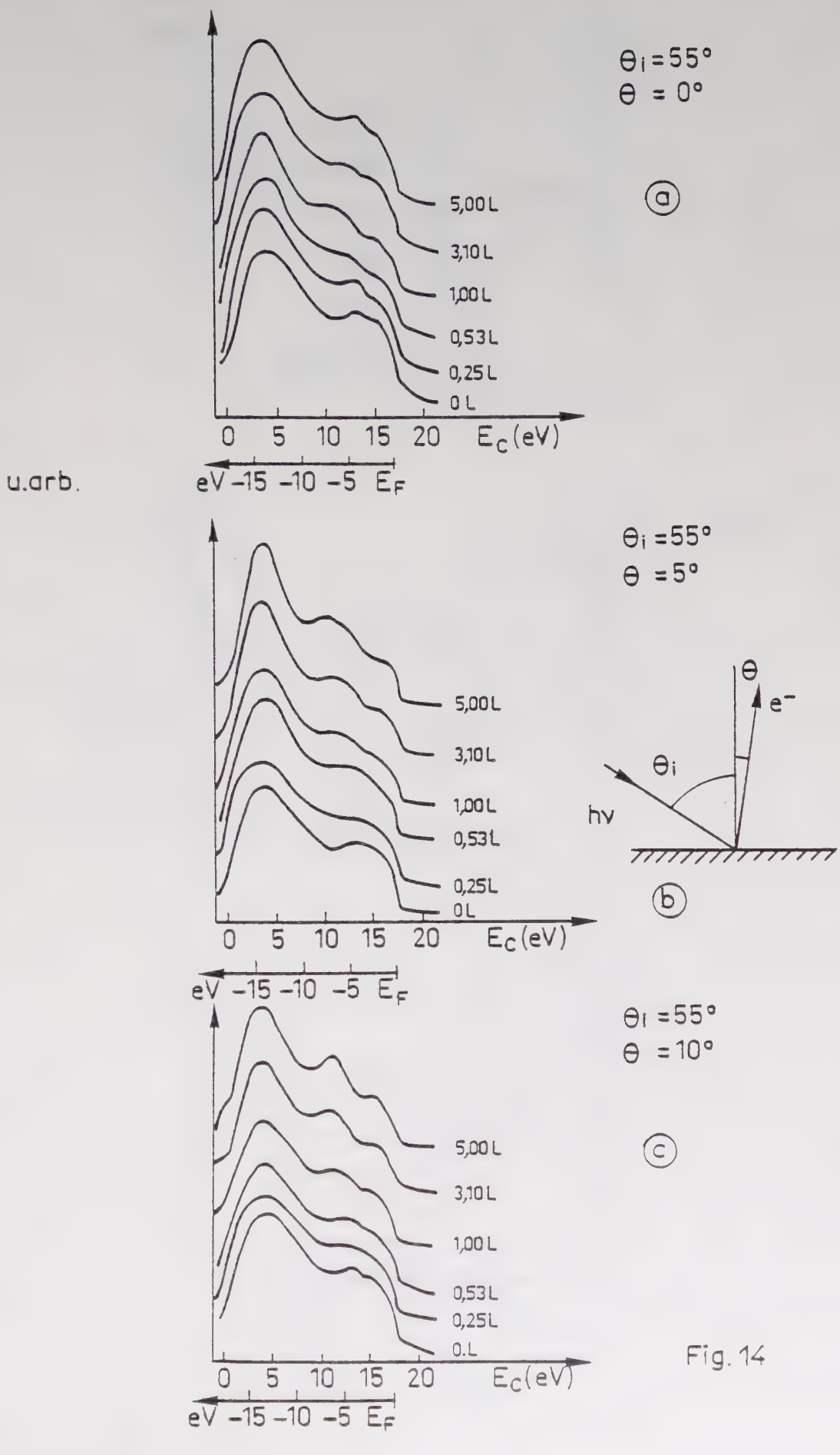

θi = 55°
θ = 0°
a
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec (eV)
u.arb.
eV −15 −10 −5 EF
θi = 55°
θ = 5°
θ
e⁻
θi
hν
b
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec (eV)
eV −15 −10 −5 EF
θi = 55°
θ = 10°
c
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20 Ec (eV)
eV −15 −10 −5 EF

Fig. 14

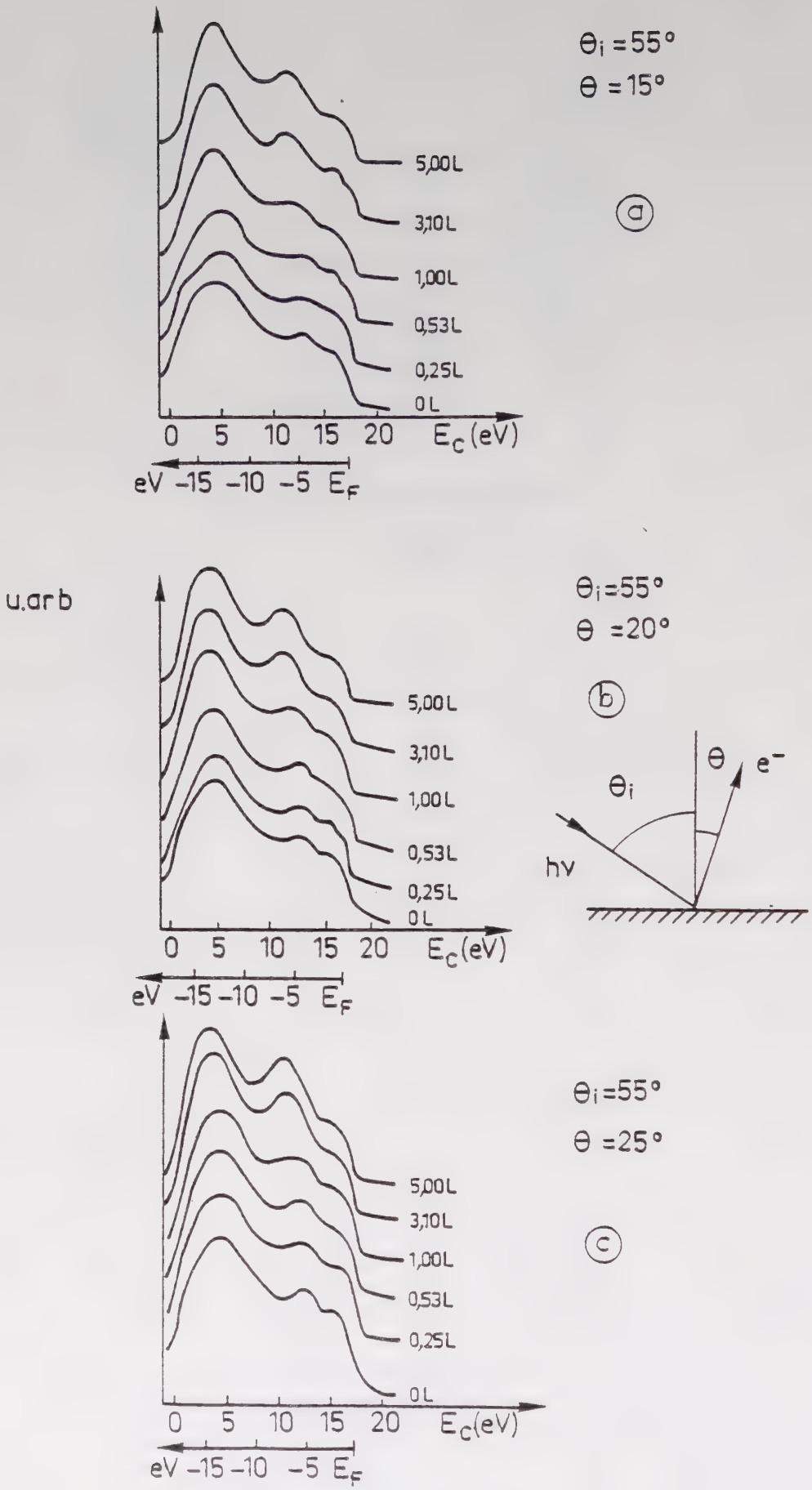

$\theta_i = 55°$
$\theta = 15°$
a
5,00L
3,10L
1,00L
0,53L
0,25L
0L
0 5 10 15 20 E_C (eV)
eV −15 −10 −5 E_F
u.arb
$\theta_i = 55°$
$\theta = 20°$
b
θ
e^-
θ_i
hν
5,00L
3,10L
1,00L
0,53L
0,25L
0L
0 5 10 15 20 E_C (eV)
eV −15 −10 −5 E_F
$\theta_i = 55°$
$\theta = 25°$
c
5,00L
3,10L
1,00L
0,53L
0,25L
0L
0 5 10 15 20 E_C (eV)
eV −15 −10 −5 E_F

Fig. 15

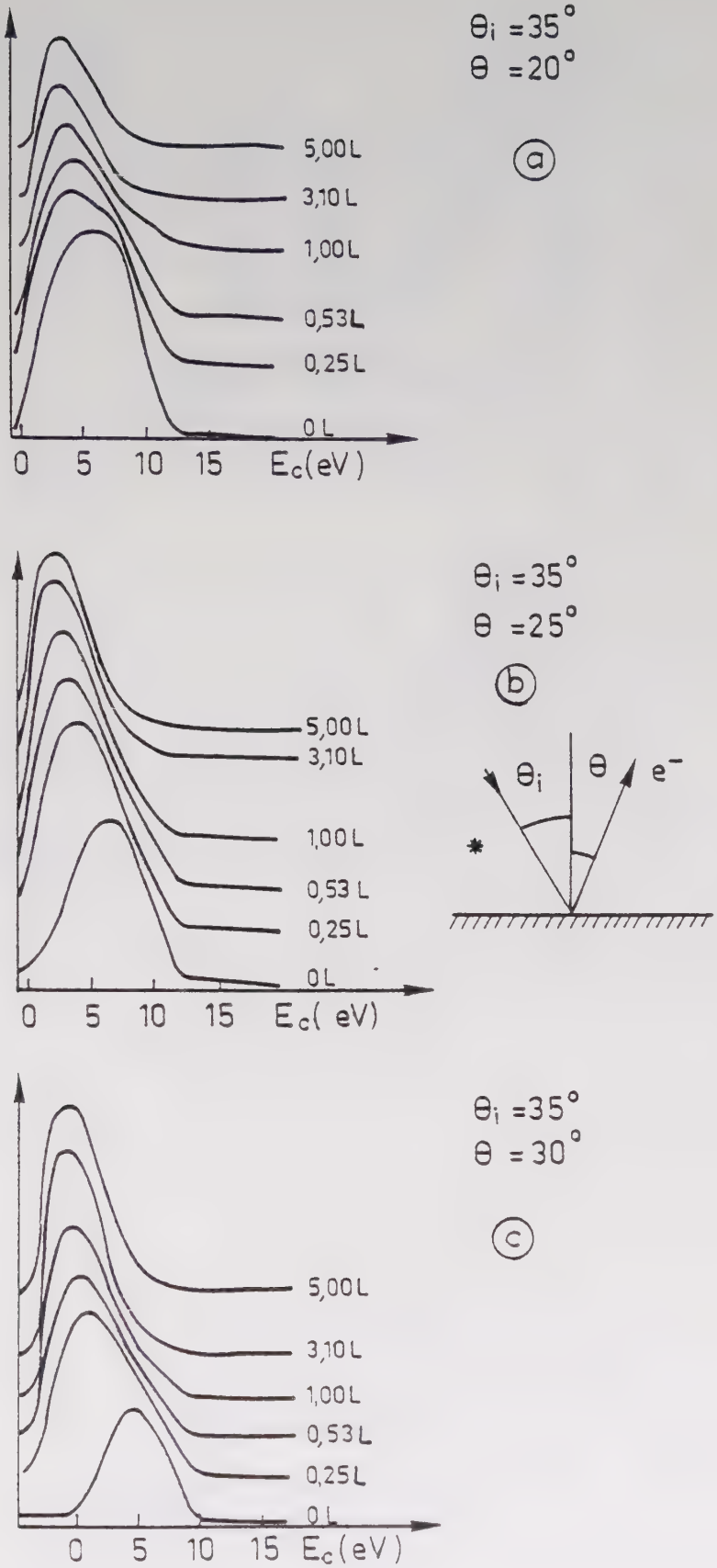

θi =35°
θ =20°
a
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 Ec(eV)
u. arb.
θi =35°
θ =25°
b
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 Ec(eV)
θi
θ
e⁻
θi =35°
θ =30°
c
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 Ec(eV)

Fig. 16

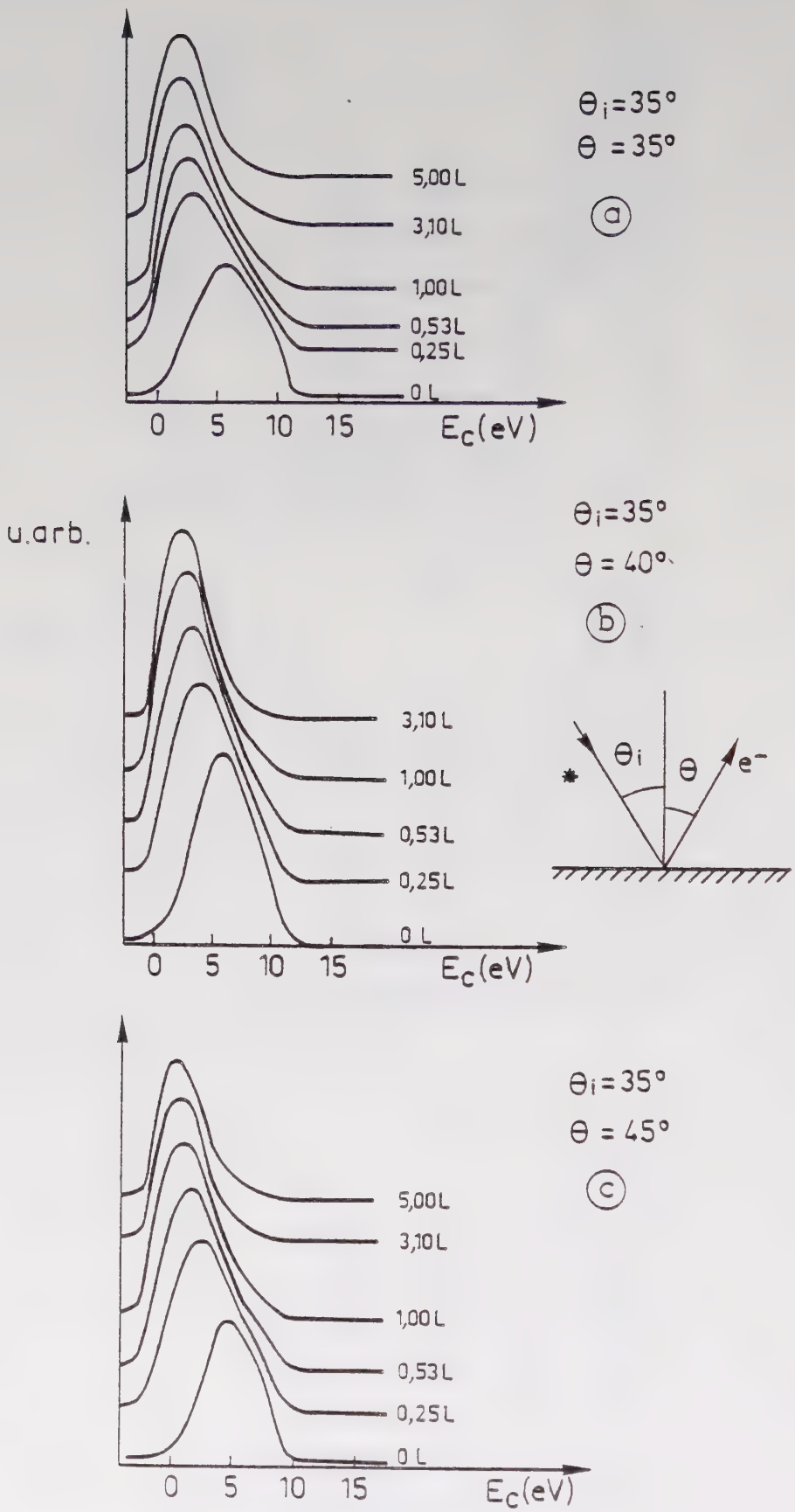

θi=35°
θ =35°
ⓐ
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15
Ec(eV)
u.arb.
θi=35°
θ = 40°
ⓑ
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
θi
θ
e⁻
0 5 10 15
Ec(eV)
θi=35°
θ = 45°
ⓒ
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15
Ec(eV)

Fig.17

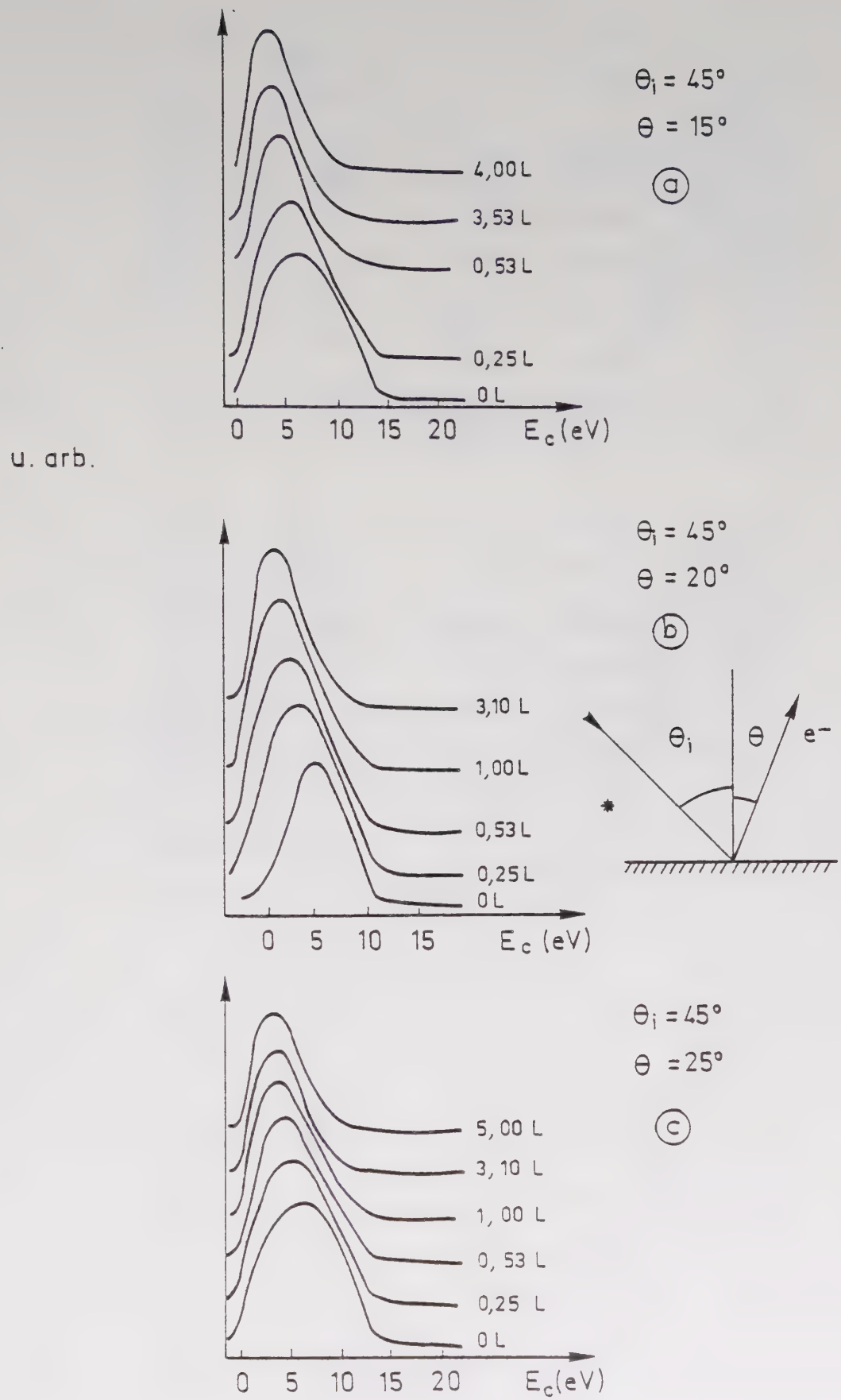
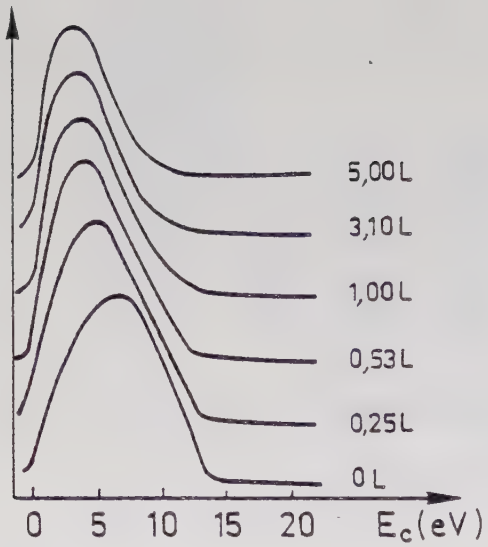
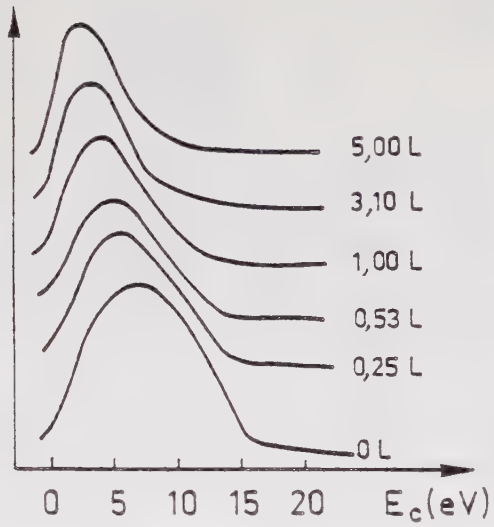

θi = 45°
θ = 15°
a
4,00 L
3,53 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec (eV)
u. arb.
θi = 45°
θ = 20°
b
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15
Ec (eV)
θi
θ
e⁻
θi = 45°
θ = 25°
c
5,00 L
3,10 L
1,00 L
0,53 L
0,25 L
0 L
0 5 10 15 20
Ec (eV)

Fig. 18

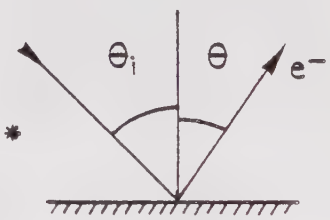


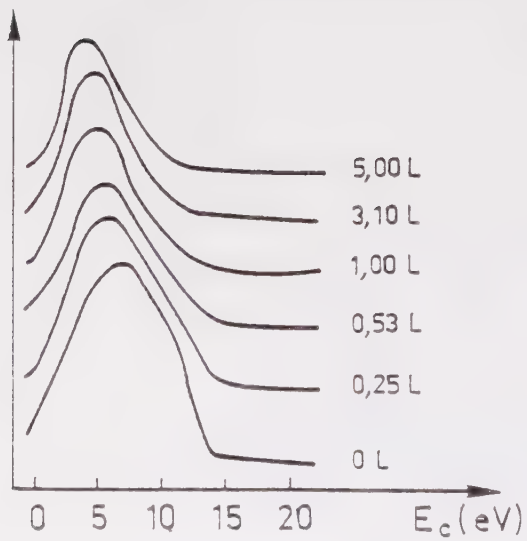
$\theta_i = 45°$
$\theta = 30°$
(a)

u. arb.



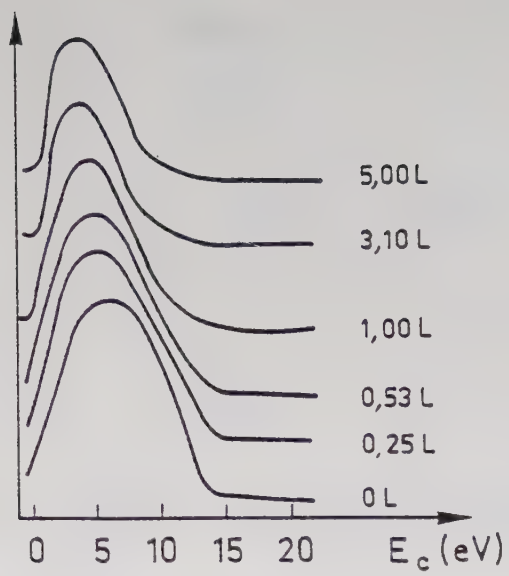
$\theta_i = 45°$
$\theta = 35°$
(b)





$\theta_i = 45°$
$\theta = 40°$
(c)

Fig. 19

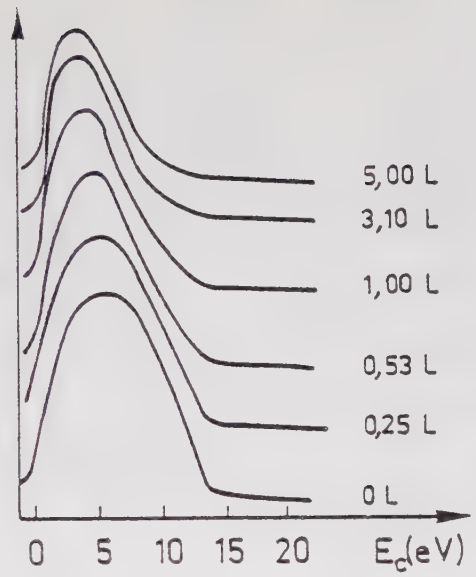


u. arb.

$\theta_i = 55°$

$\theta = 0°$

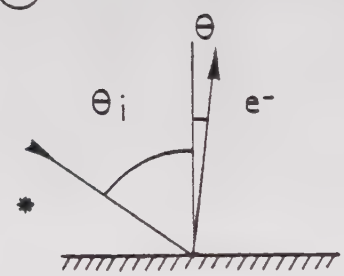
(a)

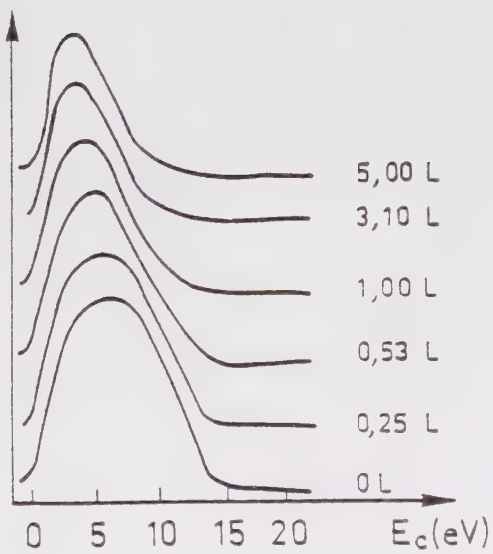


$\theta_i = 55°$

$\theta = 5°$

(b)



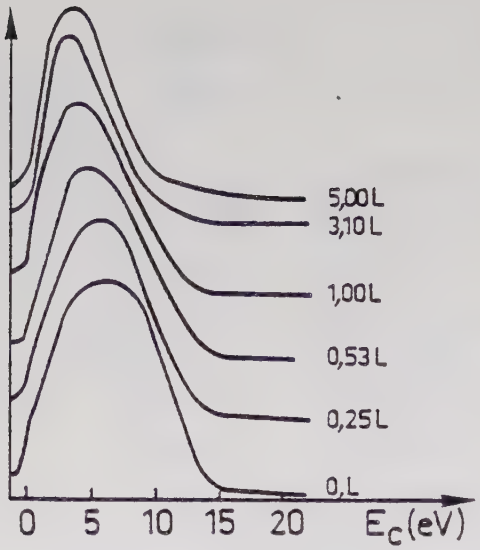


$\theta_i = 55°$

$\theta = 10°$

(c)

Fig. 20

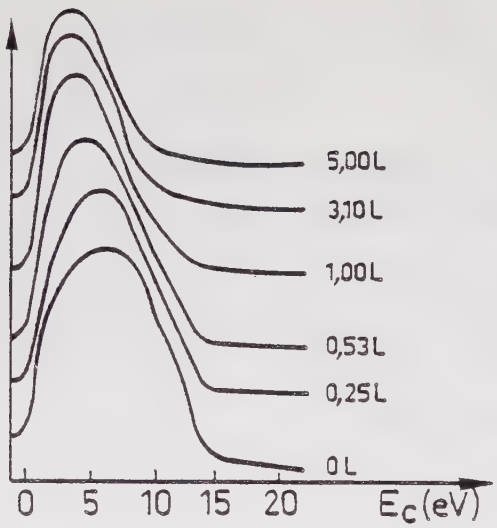


$\theta_i = 55°$

$\theta = 15°$

(a)

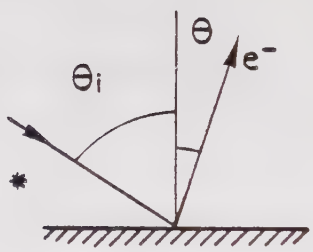
u.arb.

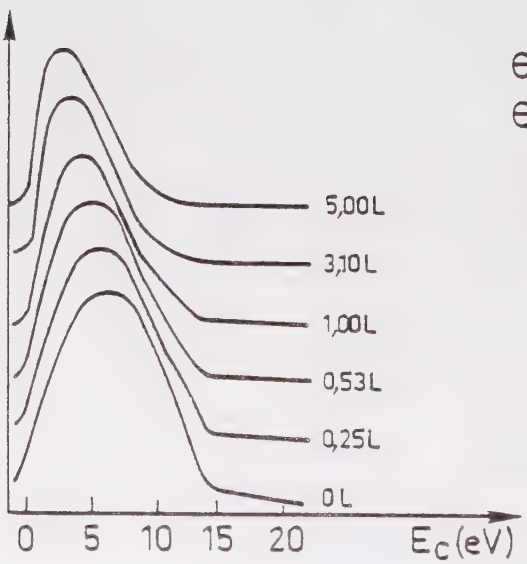


$\theta_i = 55°$

$\theta = 20°$

(b)





$\theta_i = 55°$

$\theta = 25°$

(c)

Fig. 21

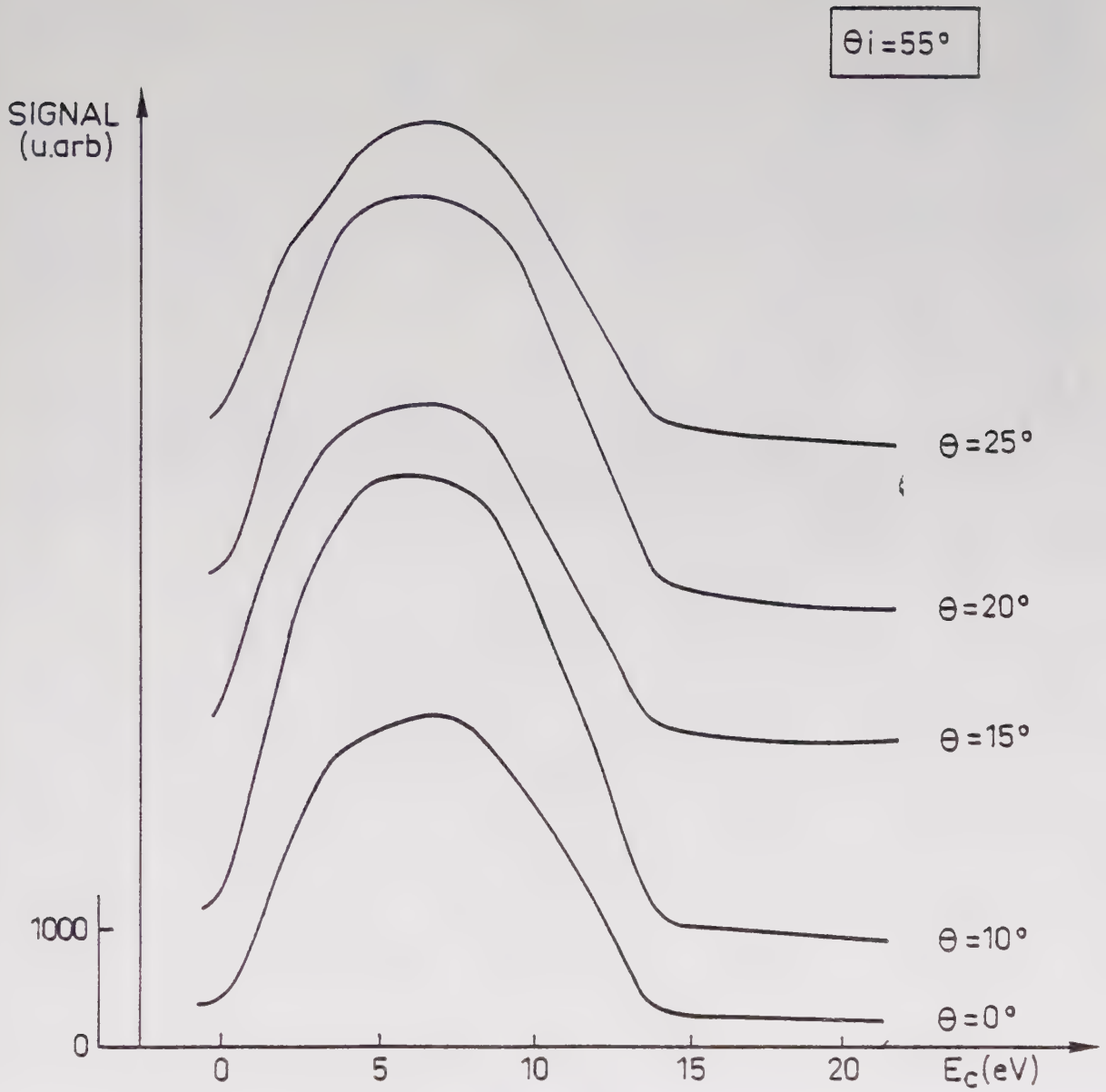


Fig. 22

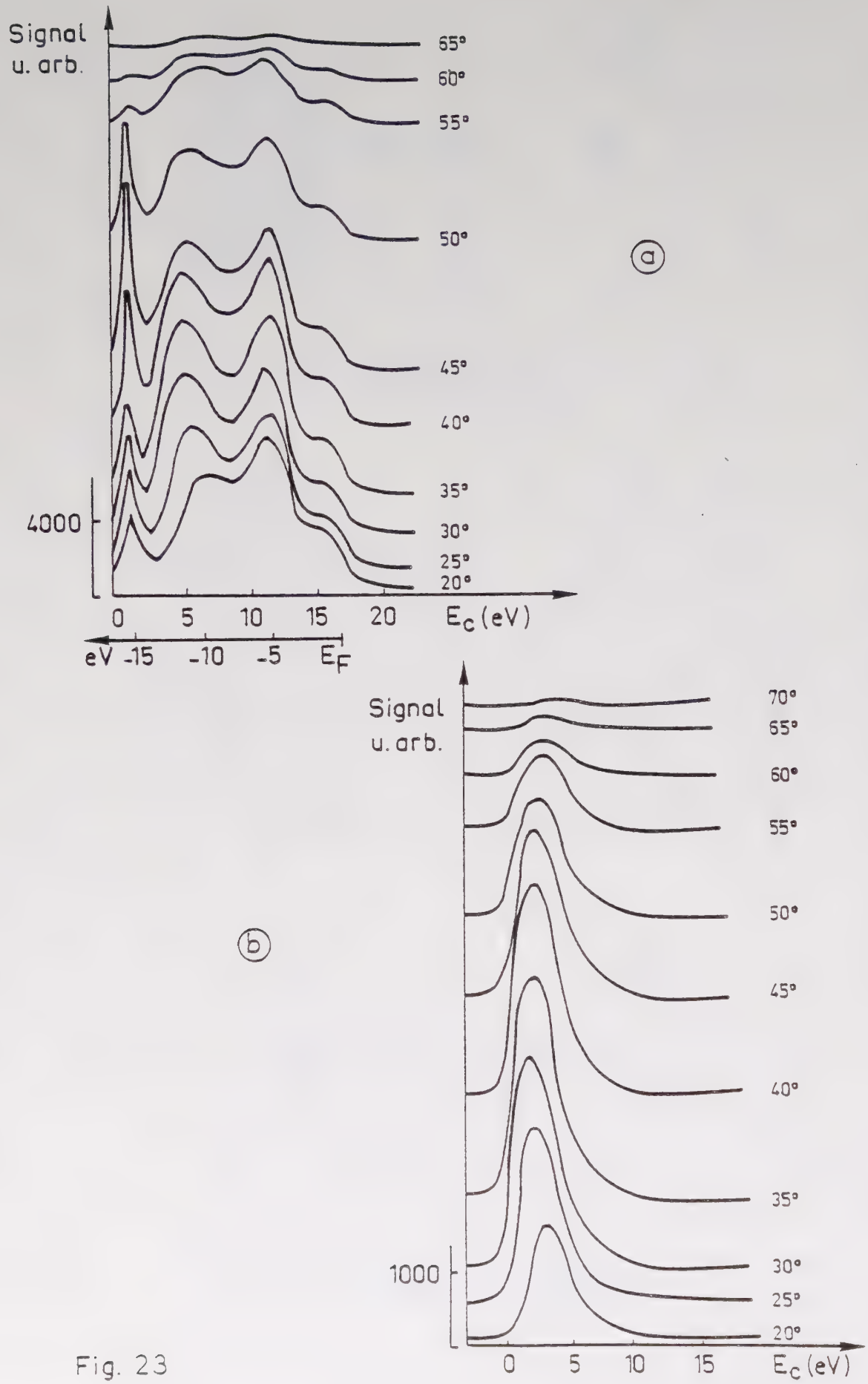

Signal
u. arb.
65°
60°
55°
50°
45°
40°
35°
30°
25°
20°
4000
0
5
10
15
20
E_c (eV)
eV -15
-10
-5
E_F
a
Signal
u. arb.
70°
65°
60°
55°
50°
45°
40°
35°
30°
25°
20°
1000
0
5
10
15
E_c (eV)
b

Fig. 23

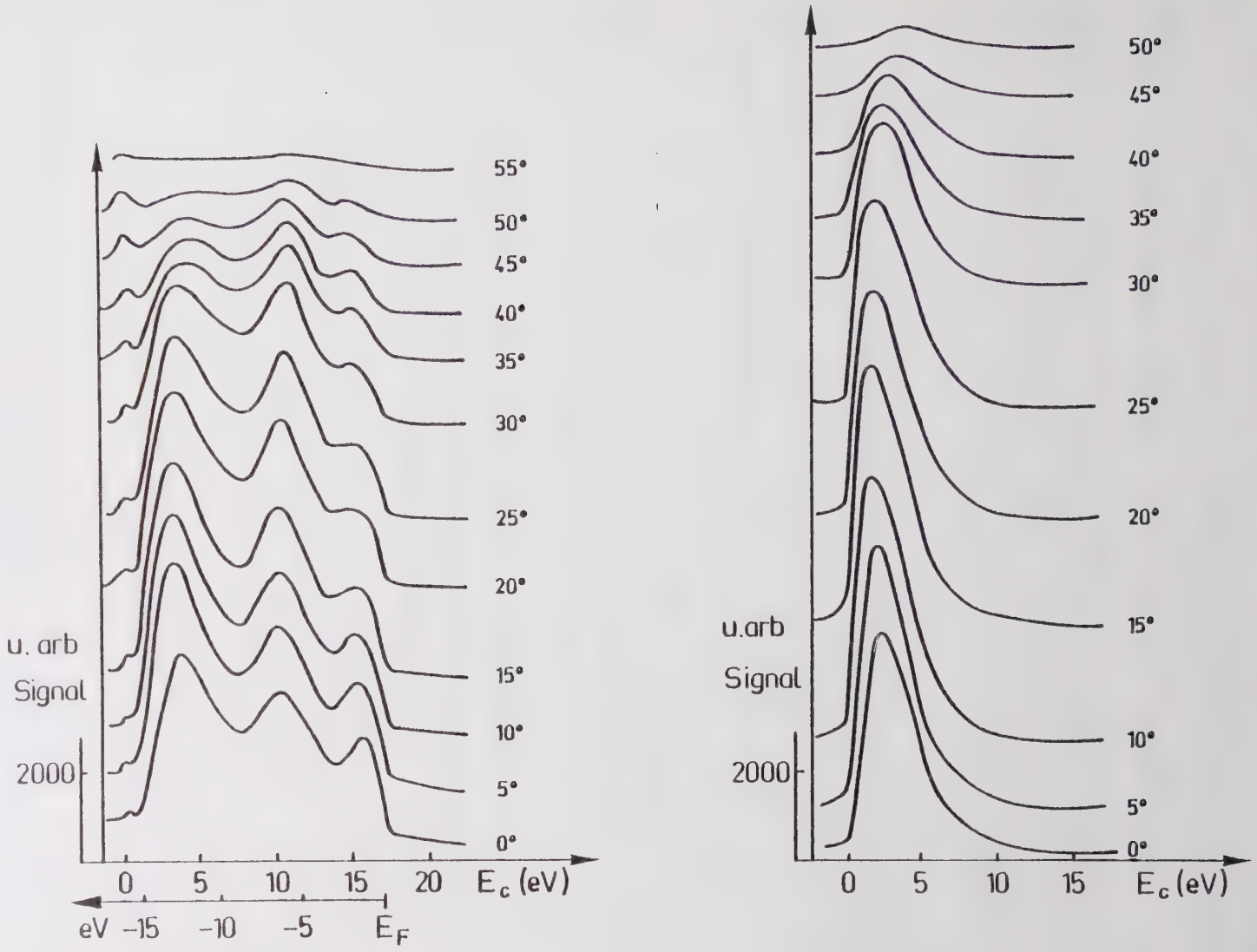

55°
50°
45°
40°
35°
30°
25°
20°
15°
10°
5°
0°
u. arb
Signal
2000
0
5
10
15
20
E_c (eV)
eV −15
−10
−5
E_F
a
50°
45°
40°
35°
30°
25°
20°
15°
10°
5°
0°
u.arb
Signal
2000
0
5
10
15
E_c (eV)
b

Fig. 24

V - ETUDE A TEMPERATURE AMBIANTE D'UNE ADSORTION A SATURATION D'OXYGENE OU DE CO SUR Mo(110) AU MOYEN DE LA MDS RESOLUE ANGULAIREMENT

Rappelons tout d'abord brièvement le principe des mesures, identique pour les deux types d'adsorption :

pour un angle d'incidence déterminé θ_i (successivement égal à 35°, 45°, 55°, 65°) effectuer sur la surface propre une première adsorption d'environ 1000 Langmuirs, puis maintenir la cible sous une pression de 10^{-7} Torr du gaz considéré, et faire varier l'angle d'analyse θ de 5° en 5° depuis θ_{min} jusqu'à θ_{max}.

Les angles θ_{min} et θ_{max} correspondant à $\theta_i = 35°$ et $\theta_i = 45°$ sont donnés au tableau (IV-1) ; ceux correspondant à $\theta_i = 55°$ et $\theta_i = 65°$ le sont au tableau (V-1) :

gaz \ θ_i	55°	65°
O_2	$\theta_{min} = 0°$ $\theta_{max} = 50°$	$\theta_{min} = 0°$ $\theta_{max} = 45°$
CO	$\theta_{min} = 0°$ $\theta_{max} = 50°$	$\theta_{min} = 0°$ $\theta_{max} = 40°$

Tableau (V-1)

V - 1) Résultats bruts

Etudions successivement, pour chacun des deux systèmes, les spectres de photoémission et métaémission.

V - 1 - 1) Système oxygène-molybdène

a - Photoémission

Les figures /25a/, /25b/, /26a/ , /26b/ représentent respectivement les spectres ARUPS obtenus pour θ_i = 35°, 45°, 55°, 65°.

L'allure générale de l'ensemble de ces spectres est la même pour les quatre angles d'incidence envisagés :

on observe une première bande s'étendant entre le niveau de Fermi et -3 eV, un pic important aux alentours de -6,5 eV, un troisième pic vers -13 eV et enfin un dernier pour une énergie cinétique d'environ 1 eV.

Si l'on compare avec le spectre caractéristique de la surface propre, on remarque que le pic situé ver -5 eV sur ce dernier a disparu, comme au chapitre IV, au profit du pic à -6,5 eV dû évidemment au niveau 2p de l'oxygène.

En revanche, la bande proche du niveau de Fermi reste ici très visible, ce que nous avions pressenti au chapitre précédent, lors d'adsorptions de 100 langmuirs.

Etant donné la largeur de cette bande, il est difficile de suivre la variation de sa position en fonction de l'angle d'analyse ; on remarque cependant un dédoublement qui n'est pas sans rappeler les structures de la surface propre, bien qu'atténuées. Ce dédoublement, particulièrement prononcé pour les angles suivants :

θ_i = 35°	θ = 20°
θ_i = 45°	θ = 15° à 35°
θ_i = 55°	θ = 10° à 35°
θ_i = 65°	θ = 0° à 15°

est en bon accord avec les résultats publiés par BEATHAM et ORCHARD (65) concernant l'oxyde MoO_2.

Ceci prouve que, contrairement à ce que l'on pourrait croire, la bande d du molybdène ne disparaît pas complètement dans

le cas d'une adsorption d'oxygène à saturation ; ce fait suggère une éventuelle restructuration de la surface saturée en oxygène.

S'il n'est guère possible de suivre le décalage en énergie de la bande d, il est par contre aisé de le faire pour le pic de l'oxygène.

La variation de position de ce pic en fonction de θ pour chaque θ_i est représentée sur la figure /27/ :

on observe une croissance de l'énergie (en valeur absolue) avec l'angle d'incidence et au contraire une décroissance (toujours en valeur absolue) avec l'angle d'analyse pour chaque θ_i. Il se produit en particulier une brusque cassure vers 30° quelque soit θ_i.

Ceci, joint au fait que le pic O_{2p} lui-même soit dédoublé pour $\theta_i = 65°$ et θ proche de la normale (fig./26b/), peut laisser suggérer une adsorption à deux niveaux pour l'oxygène, compatible avec l'hypothèse de restructuration avancée ci-avant.

En ce qui concerne le pic à -13 eV dû aux électrons secondaires, la variation de sa position en fonction de (θ_i, θ) est représentée sur la figure /28/ ; on observe à peu près les mêmes phénomènes que pour le pic de l'oxygène.

L'évolution du pic parasite (1 eV) dû aux atomes rapides d'hélium est, quant à elle, représentée sur la figure /29/ ; on remarque que l'émission décroît lorsque l'angle d'incidence augmente (en particulier le maximum situé vers θ compris entre 35° et 45° est de moins en moins important lorsque θ_i croît).

b - Métaémission

De même que les spectres ARUPS, les spectres ARMDS (fig. /30a/ à /31b/) présentent une allure générale identique quelque soit l'angle d'incidence : on observe un pic unique aux alentours de 2 eV en énergie cinétique, celui-ci ne présentant pas de sous-structures sauf peut-être pour $\theta_i = 65°$, $\theta = 30°$ (fig. /31b/).

Comparée à celle d'un spectre ARMDS obtenu sur cible propre, la forme est donc très différente :

- beaucoup moins arrondi dans le cas présent, le pic principal s'est déplacé vers les basses énergies cinétiques.

- la pente des spectres est par ailleurs plus douce côté niveau de Fermi, ce qui a déjà été observé au chapitre IV et confirme l'existence d'états de surface de Mo (110) disparaissant au cours de l'adsorption.

La variation de position du pic principal en fonction de (θ_i, θ) est représentée sur la figure /32/ :

on remarque d'une part une décroissance de l'énergie pour θ_i croissant de 35° à 55°, d'autre part une décroissance puis une croissance assez lente de l'énergie en fonction de θ toujours pour les trois premiers angles d'incidence ; cette dernière devient particulièrement nette à partir de θ = 30°. Le cas de θ_i = 65° est un peu à part ; il y a d'abord fluctuation autour d'une valeur moyenne $\simeq$ 2,5 eV, puis brusque redécroissance pour les grands angles .

Cette variation de position est donc en sens inverse de celle du pic de l'oxygène en photoémission (fig./27/), mais la rupture de pente en θ = 30° reste identique dans les deux cas, ceci tendrait à confirmer l'idée d'une éventuelle adsorption à deux étapes.

Nous devons cependant être prudents quant à cette première interprétation des résultats et tout d'abord nous interroger sur la nature du mécanisme régissant dans ce cas l'interaction métastable-surface.

Premièrement, si l'on compare la forme de tout spectre ARMDS avec celle de son homologue ARUPS, elles sont, comme au chapitre précédent, très différentes, ce qui laisse présager de ce mécanisme.

De plus, l'étendue des spectres de photoémission est $\simeq$ 15 eV (calcul identique à celui du chapitre IV avec, par exemple, θ_i = 45° et θ = 5°, fig. /25b/), d'où un travail de sortie $\phi \simeq$ 6,2 eV pour la surface saturée en oxygène, compatible avec le résultat publié par HAYEK et al (11). L'étendue des spectres de métaémission étant environ 10,5 eV (mêmes angles, fig. /30b/, même calcul), nous obtenons

par l'équation (II-7) une valeur E'_* beaucoup plus faible (16,7 eV) ; l'équation (II-5) fournit en revanche une valeur du potentiel d'ionisation E'_i en accord avec celle d'HAGSTRUM (30) (22,9 eV).

Il semble donc possible, comme dans le cas d'adsorptions moindres d'oxygène, de décrire l'interaction métastable-surface par un processus à deux électrons.

On ne peut cependant éliminer d'office une éventuelle contribution du processus AD ; une étude plus fine des spectres ARMDS s'impose donc, afin de conclure quant à la nature exacte du mécanisme d'interaction ; ce sera le sujet d'un prochain paragraphe.

V - 1 - 2) Système CO-molybdène

a- Photoémission

Les figures /33a/, /33b/, /34a/, /34b/ représentent respectivement les spectres ARUPS obtenus pour θ_i = 35°, 45°, 55°, 65°.

Comme pour le système oxygène-molybdène, il n'apparaît pas de différences notables d'une série de spectres à l'autre :

on observe de nouveau une bande large de 0 à -3,5 eV sous le niveau de Fermi, un pic plus étroit vers -7,5 eV, le pic dû aux électrons secondaires vers -13,5 eV et enfin le pic dû aux atomes rapides d'hélium vers 1 eV d'énergie cinétique ; ce dernier apparaît surtout aux faibles angles d'incidence et grands angles d'analyse.

Etudions tout d'abord la variation de l'amplitude des trois premiers pics :

- les lobes de photoémission de la bande située près du niveau de Fermi sont représentés sur la figure /35/. Leur aspect est assez irrégulier ; on observe en particulier pour chaque θ_i un épaulement situé à l'angle θ tel que $\theta_i + \theta \simeq 90°$.

- le pic situé à -7,5 eV sous le niveau de Fermi présente au contraire des lobes réguliers, à peu près centrés sur la normale à la cible (fig. /36/). Le sommet de chaque lobe est assez plat, d'autant plus large que θ_i est plus petit, puis il se produit une chute rapide lorsque θ augmente. On remarque de plus un très léger épaulement vers $\theta = 50°$ pour chaque θ_i.

- les mêmes observations peuvent être faites pour le pic dû aux électrons secondaires (fig. /37/) ; les lobes présentent cependant une extension angulaire beaucoup plus faible que ceux du pic à -7,5 eV.

Si l'on s'intéresse maintenant à la variation de position des pics à -7,5 eV et -13,5 eV en fonction de θ_i et θ (fig. /38/ et /39/) les résultats sont les suivants : en valeur absolue, l'énergie de chacun d'eux décroît lorsque l'angle d'incidence croît ; elle décroît aussi lorsque l'angle d'analyse augmente à l'intérieur d'un même θ_i.

En ce qui concerne le pic à -7,5 eV, on observe toutefois, pour $\theta \simeq 50°$, un petit ressaut de $|E| = f(\theta)$ correspondant, sur les lobes, à l'épaulement précité. Ce pic apparaît de plus dédoublé pour de grands θ_i et faibles θ ; reprenant les spectres obtenus pour $\theta_i = 65°$ (fig. /34b/), on distingue en effet assez nettement deux niveaux à -7 eV et -8 eV pour θ variant de 0° à 15°.

L'existence d'un pic aux alentours de -7,5 eV a déjà été mentionnée lors d'adsorptions moins intenses de CO sur Mo(110) (51,66) et interprétée comme la marque d'un niveau moléculaire du gaz adsorbé. Attribué tout d'abord à l'orbitale moléculaire 5σ de CO lors d'une adsorption sur le nickel (64), ce pic le fut par la suite à l'orbitale 1π de CO (67). Cette dernière hypothèse vient d'être récemment confirmée par ALLYN et al (67), ceux-ci assignant par ailleurs à l'orbitale 5σ une position à -8 eV ; il y a alors inversion des positions énergétiques des orbitales 1π et 5σ pour une molécule CO adsorbée par rapport à la molécule libre. Les travaux menés à LURE aboutissent également à ce résultat, la séparation entre les deux orbitales étant seulement un peu plus élevée (1π placée à -7,2 eV et 5σ à -8,1 eV) (69). Enfin, PLUMMER et al (17, 70) concluent de la même façon lors d'une adsorption de CO sur le tungstène (110) (1π à -7,3 eV et 5σ à -8 eV).

Ces résultats laissent apparaître une différence d'énergie assez faible entre les deux orbitales ; nous pensons donc qu'à la limite de précision de notre méthode expérimentale près, le pic à -7,5 eV doit être attribué à un mélange des deux orbitales 5σ et 1π plutôt qu'à l'une ou l'autre seule. Néanmoins, pour une incidence élevée, le dédoublement du pic suggère, par comparaison avec ce qui précède, de placer l'orbitale 1π à -7 eV et la 5σ à -8 eV.

Comme dans le cas du système oxygène-molybdène, il n'est guère possible de suivre la variation de position de la bande située près du niveau de Fermi.

Celle-ci est d'ailleurs, d'emblée, difficile à interpréter :

une comparaison rapide avec le spectre du molybdène propre semble suggérer que cette structure est la manisfestation d'un reste de bande d de Mo très atténuée. En fait, pour θ_i grand et θ petit, on distingue assez nettement un pic vers -3 eV-bien que "noyé" dans le reste du signal -qui peut aussi correspondre au niveau 2p du carbone (71, 17) ; cependant, dans cette hypothèse, on s'attend à voir aussi le niveau 2p de l'oxygène, ce qui n'est pas le cas.

Le problème est donc complexe, et la photoémission ne nous permet pas de conclure quant à l'origine de la bande proche du niveau Fermi. Remarquons toutefois la différence de forme entre les lobes de cette bande (lobes multiples) et ceux du pic à -7,5 eV (lobe simple) indiquant probablement un effet de diffraction dans le premier cas et une émission directe dans le deuxième.

Pour terminer ce sous-paragraphe consacré à la photoémission, considérons brièvement l'émission dûe aux atomes rapides d'hélium :

- très localisée ($0 < E_c < 2$ eV), celle-ci ne gêne pas l'émission dûe aux photons.

- d'après la figure /40/ montrant l'évolution du pic des atomes rapides en fonction de θ_i et θ , on constate que l'émission est beaucoup plus importante pour de faibles θ_i que pour des θ_i élevés (le maximum situé aux alentours de $30° \leqslant \theta \leqslant 40°$ est de moins en moins prononcé lorsque θ_i croît).

- les lobes correspondants représentés sur la figure /41/ montrent que $\theta_i + \theta_{max} \simeq$ constante, sauf pour $\theta_i = 45°$ où le lobe est double ; ceci peut suggérer une émission provenant de C et de O, en accord avec la possible mise en évidence du niveau 2p du carbone en ARUPS. On peut alors concevoir que le bombardement de la cible par les atomes rapides soit susceptible de modifier l'équilibre entre le CO adsorbé moléculairement (phase α) et le CO dissocié (phase β).

b - Métaémission

Comme dans le cas de la surface saturée en oxygène, l'allure générale des spectres ARMDS est globalement semblable (fig. /42a/, /42b/, /43a/, /43b/ représentant respectivement les spectres obtenus pour $\theta_i = 35°, 45°, 55°, 65°$).

Il apparaît un pic principal situé vers 2,5 eV en énergie cinétique, c'est-à-dire des spectres fortement décalés par rapport à celui obtenu sur surface propre, phénomène déjà observé (66) ; ce décalage vers les basses énergies est d'autant plus accentué que θ_i est plus grand (fig. /44/).

L'aspect de ces spectres présente cependant des différences en fonction de (θ_i, θ) :

- tout d'abord, la largeur à mi-hauteur décroît lorsque l'angle d'incidence croît.

- de plus, fait très important, il se produit pour tous les θ_i, un dédoublement du pic principal dans la région $25° \leqslant \theta \leqslant 35°$. Ce dédoublement provoque un net déplacement du pic principal vers les hautes énergies, lorsque θ varie à l'intérieur d'un même angle d'incidence (fig. /44/).

Une question se pose alors : ce phénomène de dédoublement aurait-il pour origine un processus de type Auger direct ?

L'étendue des spectres ARUPS est voisine de 16 eV (valeur lue sur la figure /33a/ pour $\theta_i = 35°$, $\theta = 20°$ par exemple, à laquelle on retranche le double de la résolution en énergie), d'où un travail de sortie $\phi \simeq 5,2$ eV pour la face (110) de Mo saturée en CO, en bon accord avec la référence (11).

Un processus de type AD conduirait donc en métaémission à une étendue de spectre proche de 14,6 eV (équation (II-7) avec $E'_* = 19,8$ eV).

Or, l'étendue du spectre ARMDS correspondant aux mêmes angles $\theta_i = 35°$ et $\theta = 20°$ (fig. /42a/) est environ 12,5 eV (même calcul) ; elle est donc incompatible avec la valeur calculée ci-dessus.

La valeur mesurée conduit en revanche (équation II-5) à une valeur de E'_i compatible (22,9 eV) avec celle d'HAGSTRUM (30).

De plus :

en photoémission, le pic attribué au mélange des orbitales 5σ et 1π de CO se trouve à -7,5 eV sous le niveau de Fermi ; en métaémission, le pic correspondant doit donc, dans l'hypothèse d'un mécanisme AD, apparaître à 5 eV d'énergie cinétique. Or, il n'en est rien : lorsque le pic de dédoublement apparaît, il se trouve à $E_c = 4$ eV.

Le mécanisme régissant l'interaction métastable-surface semble donc être essentiellement RI+AN. Le dédoublement serait alors la marque de divers pics importants sur les spectres de déconvolution ; le fait qu'il soit d'autant plus prononcé que θ_i est plus petit pourrait signifier une meilleure vision de certaines orbitales lorsque le métastable arrive sous incidence moyenne plutôt que sous incidence plus rasante.

Nous ferons cependant, comme pour l'oxygène, une étude plus détaillée des spectres ARMDS afin de rechercher une éventuelle contribution du mécanisme AD.

V - 2) Discussion du mécanisme d'interaction métastable-surface

Faisons tout d'abord quelques remarques sur la représentation graphique, sensiblement différente, dans ce paragraphe, de celle utilisée jusqu'à présent :

- les spectres ARMDS sont représentés en tracé semi-logarithmique, ce qui présente l'avantage de mieux voir se détacher d'éventuelles structures sur le fond continu.

- l'abscisse est graduée en canaux et non pas en eV ; la conversion canaux → eV est très facile sachant que le pas par canal est de 0,230 eV.

- les spectres sont inversés par rapport à ceux représentés linéairement ; en conséquence le canal 0 correspond à la plus grande valeur de l'énergie cinétique ; ils sont de plus repérés par rapport au niveau de Fermi pris comme zéro d'énergie potentielle.

Par ailleurs, afin de tirer le maximum d'information de l'étude des spectres, il nous faut améliorer leur qualité statistique; la faible intensité du signal entraine en effet des fluctuations statistiques qui risquent de masquer les structures que l'on cherche à mettre en évidence. Pour tenter de réduire ces fluctuations, nous représenterons pour chaque système, la somme d'un certain nombre de spectres ARMDS correspondant à un même angle d'incidence.

V - 2 - 1) Surface saturée en oxygène

La figure /45/ présente les quatre spectres obtenus en faisant la somme des spectres suivants :

$\theta_i = 35°$	$\theta = 20°$ à $65°$
$\theta_i = 45°$	$\theta = 5°$ à $55°$
$\theta_i = 55°$	$\theta = 0°$ à $45°$
$\theta_i = 65°$	$\theta = 0°$ à $40°$

Une étude minutieuse de ces courbes permet de distinguer deux petites structures pouvant suggérer une éventuelle contribution du mécanisme Auger direct :

- la première, située à environ -2 eV sous le niveau de Fermi (placé au canal 22), décroît lorsque l'angle d'incidence croît. Ce pic peut être attribué à la partie externe des fonctions d'onde de la bande d de Mo(110).

- la deuxième, située à environ -6 eV sous le niveau de Fermi, croît lorsque l'angle d'incidence croît. Cette énergie est compatible avec le niveau 2p des atomes d'oxygène adsorbés.

Mais nous voyons que la majeure partie de ces spectres doit être interprétée suivant le processus RI+AN.

En fait, la contribution éventuelle du mécanisme AD, si elle existe, est du même ordre de grandeur que l'incertitude statistique de nos résultats (3% environ), et nous pouvons raisonablement la négliger, du moins en première approximation.

V - 2 - 2) Surface saturée en CO

La figure /46/ présente les résultats obtenus en faisant la somme des spectres suivants :

$\theta_i = 35°$	$\theta = 20°$ à $45°$
$\theta_i = 45°$	$\theta = 5°$ à $30°$
$\theta_i = 55°$	$\theta = 0°$ à $25°$
$\theta_i = 65°$	$\theta = 0°$ à $25°$

Seul un examen très scrupuleux laisse entrevoir quelques petites structures permettant d'envisager une possible intervention du processus AD.

Deux d'entre elles se distinguent relativement facilement ; respectivement situées vers -7 eV et -6 eV sous le niveau de Fermi (placé au canal 25), elles voient leur intensité croître lorsque l'angle d'incidence croît. Ces deux pics peuvent être attribués, le premier au mélange des orbitales moléculaires 1π et 5σ de CO et le deuxième au niveau 2p de l'oxygène.

Trois autres structures, d'intensité extrêmement faible, se laissent deviner vers -10 eV, -2 eV et -3,5 eV sous le niveau de Fermi ; elles pourraient correspondre aux orbitales moléculaires 4σ et $2\pi^*$ de CO et au niveau 2p du carbone.

En fait, comme pour la surface saturée en oxygène, la plus grande partie des spectres doit être interprétée selon le processus RI+AN.

La contribution du processus à un électron, si elle existe,

est du même ordre de grandeur que l'incertitude statistique des résultats ; elle est donc légitimement négligeable.

Dans les deux cas étudiés, nous pouvons dire qu'à la limite de sensibilité de la mesure près, le mécanisme RI+AN est prédominant. Il est alors nécessaire d'effectuer la déconvolution des spectres de métaémission pour extraire l'information concernant les propriétés électroniques de la surface.

Cependant, afin d'éviter les difficultés soulevées par la réfraction du vecteur d'onde, nous n'appliquerons le traitement mathématique qu'aux spectres obtenus pour des angles d'émission proches de la normale.

V - 3) Problèmes liés à la réfraction du vecteur d'onde

L'effet de la barrière de surface est de réfracter les électrons émis : le vecteur d'onde à l'intérieur du solide, $\vec{k}'$, n'est donc pas égal au vecteur d'onde à l'extérieur, $\vec{k}$.

Admettons, comme en photoémission angulaire, que la composante parallèle à la surface, $k'_{//}$, est conservée au cours de l'émission(60), c'est-à-dire que :

$$k'_{//} = k_{//} \qquad (V\text{-}1)$$

Un calcul très simple donne alors une idée du phénomène ; en effet, soient θ' et θ les angles que font respectivement $\vec{k}'$ et $\vec{k}$ avec la normale à la surface, nous avons :

$$\begin{aligned} k'_{//} &= |k'| \sin \theta' \\ k_{//} &= |k| \sin \theta \end{aligned} \qquad (V\text{-}2)$$

c'est-à-dire

$$\sin \theta = \frac{|k'|}{|k|} \sin \theta' \qquad (V\text{-}3)$$

Si E' est l'énergie de l'électron excité et E son énergie cinétique, la relation liant E' et E est :

$$E' = E + V_o \qquad (V\text{-}4)$$

avec V_o : barrière de surface (en eV).

L'équation (V-4) est équivalente à :

$$k'^2 = k^2 + \frac{2mV}{\hbar^2} \qquad \text{(V-5) d'après } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Nous en déduisons donc :

$$\left|k'\right| = \left|k\right| \sqrt{1 + \frac{V_o}{E}} \qquad \text{(V-6)}$$

qui combinée avec (V-3) donne :

$$\sin\theta = \sin\theta' \sqrt{1 + \frac{V_o}{E}} \qquad \text{(V-7)}$$

Nous voyons par conséquent que si $\frac{V_o}{E}$ n'est pas très inférieur à 1 (auquel cas nous pouvons le négliger), la direction finale du vecteur d'onde -notre angle d'analyse θ- est une fonction de l'énergie cinétique, de la barrière de surface et de la direction initiale de l'électron ; cette dépendance est telle que les spectres obtenus pour de grands angles d'analyse ne contiennent pas des informations homogènes.

Les valeurs classiques de V_o variant de 10 à 20 eV, nous avons dans notre cas $\frac{V_o}{E} > 1$; donc seuls les spectres obtenus pour et au voisinage de la normale à la cible ne seront pas affectés par cet effet de réfraction du vecteur d'onde.

Ce problème a été étudié très en détail par des auteurs tels que PENDRY (72) et ABERDAM et al (73) ; leurs travaux nous apprennent que l'anisotropie intrinsèque de l'émetteur est effectivement de première importance pour la dépendance angulaire dans l'émission électronique des surfaces ; ceci se manifeste en particulier par le fait que l'intensité des spectres doit suivre une loi en $\cos^2\theta$, θ étant l'angle d'analyse (72, 73, 74).

Nous avons donc tracé sur une même figure les lobes de métaémission pour les quatre angles d'incidence et avons comparé leur forme à celle de la courbe $f(\theta) = \cos^2\theta$. Les figures /47/ et /48/

montrent les résultats obtenus pour deux valeurs de l'énergie cinétique (1,5 eV et 3,5 eV) dans le cas de l'oxygène, la figure /49/ se rapportant quant à elle au CO (3,5 eV). Sur les figures /47/ et /48/, nous observons une correspondance relativement bonne pour les grands angles θ_i, mis à part le creux se produisant pour $\theta_i = 65°$, $\theta = 5°$ qui reste inexpliqué. La correspondance est un peu moins bonne pour $\theta_i = 35°$ et $\theta_i = 45°$; cependant la chute brutale enregistrée à partir de $\theta = 30°$ pour $\theta_i = 35°$ et de $\theta = 15°$ pour $\theta_i = 45°$ vient peut être de ce que le faisceau incident pouvait être déjà partiellement occulté à ces angles d'analyse (fig. /47/), elle n'est donc pas à prendre trop en considération. L'accord est meilleur dans le cas de CO (fig. /49/) bien qu'il subsiste des irrégularités pour $\theta_i = 45°$, $\theta = 15°$ et 25° ; dans l'ensemble, la variation des lobes a donc plutôt tendance à se rapprocher d'une loi en $\cos^2\theta$.

La forme et l'intensité des spectres semblant directement liées au changement de direction du vecteur d'onde, phénomène d'autant plus sensible que θ est plus grand, il convient de ne développer l'étude que pour les angles d'analyse égaux à 0° ou très proches de cette valeur ; la déconvolution ne sera donc effectuée que pour les spectres obtenus à $(\theta_i, \theta) = (45°,5°)$, $(55°,0°)$ et $(65°,0°)$.

V - 4) Traitement mathématique des spectres de métaémission

V - 4 - 1) Méthode de déconvolution par fonctions-Spline

D'une manière générale un produit de convolution s'écrit :

$$G(x) = \int_0^x V(x-y)\ W(y)\ dy \qquad (V-8)$$

avec
- $G(x)$: signal observé
- $W(y)$: fonction cherchée
- $V(y)$: fonction dite "fonction porte" ou "fonction instrument"

$V(y)$ traduit mathématiquement l'imperfection des instruments de mesure utilisés dans la recherche de $W(y)$, c'est-à-dire l'élargissement du signal observé.

Si l'on connaît de nombreuses méthodes destinées à résoudre

l'équation (V-8), il n'en est pas de même dans le cas particulier du produit d'autoconvolution :

$$F(x) = \int_{o}^{x} U(x-y)\ U(y)\ dy \qquad (V-9)$$

représenté symboliquement par $F = U * U$

Trois méthodes ont été essentiellement développées pour résoudre ce problème : l'une par HAGSTRUM (75), la seconde par AMELIO (35), la troisième par SMITH et LEVENSON (76).

Cependant, leur utilisation n'est pas sans présenter quelques difficultés :

- la première, intitulée "déconvolution séquentielle digitale", est si l'on n'y prend garde, susceptible d'introduire de fausses solutions.

- la seconde, qui fait intervenir la transformée de Laplace, est aussi d'un emploi délicat.

- la troisième enfin, qui utilise un programme de minimisation, est d'une exploitation couteuse, bien que très fiable quant à son résultat.

Afin de conserver les avantages des techniques préconisées antérieurement tout en évitant leurs inconvénients, C. GAROT (77) a récemment développé une méthode originale reposant sur le schéma suivant :

Soient Q et V deux modèles mathématiques représentant respectivement F et U, tels que :

$$Q = V * V \qquad (V-10)$$

Si l'expression mathématique de Q est connue et calculée à partir de celle de V et si Q et V sont en relation biunivoque, l'égalité de Q à F entraine l'égalité de V à U.

On montre que les fonctions-Spline (78) satisfont toutes les conditions du problème : continuité, dérivabilité, relation biunivoque d'autoconvolution (77,79). Une fonction-Spline est en

effet une fonction formée de polynômes qui se raccordent, ainsi que leurs dérivées, aux points de jonction (le terme lui même vient de ce que la minimination de l'énergie de flexion d'une latte mince - "Spline" en Anglais- conduit à une fonction de ce type).

On pose alors la fonction-Spline d'ordre q, s(t), comme expression mathématique du modèle V :

$$s(t) = \sum_{j=1}^{q} \beta_j \; t^{j-1} + \sum_{j=1}^{q} \beta_{q+i} \; \frac{(t-t_i)_+^{2q-1}}{(2q-1)\,!} \qquad \text{(V-11)}$$

avec $(t-t_i)_+ = \begin{cases} t-t_i & \text{pour } t > t_i \\ 0 & \text{pour } t < t_i \end{cases}$

On calcule S(x), expression mathématique du modèle Q telle que :

$$S = s * s$$

ce qui donne (77) :

$$S(x) = \sum_{j=1}^{q} \sum_{m=1}^{q} \beta_j \; \beta_m \; \frac{(j-1)\,!\,(m-1)\,!}{(j+m-1)\,!} \; x^{j+m-1}$$

$$\text{(V-12)} \qquad + 2 \sum_{j=1}^{q} \sum_{l=1}^{k} \beta_j \; \beta_{q+l} \; \frac{(j-1)\,!}{(2q+j-1)\,!} \; (x-t_l)_+^{2q+j-1}$$

$$+ \sum_{i=1}^{k} \sum_{l=1}^{k} \beta_{q+i} \; \beta_{q+l} \; \frac{1}{(4q-1)\,!} \; (x-t_i-t_l)_+^{4q-1}$$

Puis, on ajuste S sur la courbe expérimentale F par une méthode de moindres-carrés, la connaissance des paramètres β ainsi déterminés permettant le calcul direct de s. L'ajustage consiste en la minimisation de la quantité :

$$\sum_{i=1}^{N} p_i \left[F_i - S_i(\beta) \right]^2 \qquad (V\text{-}13)$$

où
- β est le vecteur des paramètres à ajuster ($\beta_1, \ldots, \beta_q, \beta_{q+1}, \ldots, \beta_{q+k}$)
- F_i est la valeur expérimentale au $(i-1)^{ème}$ point
- S_i est la valeur de la fonction S au $(i-1)^{ème}$ point
- p_i est le poids affecté au $(i-1)^{ème}$ point

Il est réalisé par l'intermédiaire du code DMAGT 1 de la bibliothèque mathématique de la CISI* (77).

On montre que pour un type de courbes donné, il suffit de choisir (79) :

- la subdivision $\sigma_{a,b}$ déterminant la position des points de jonction t_i et t_1 des fonctions-Spline, (a,b) étant l'intervalle de R contenant $\sigma_{a,b}$. Celle-ci s'écrit (77) :

$$\sigma_{a,b} = \left[a + b\,(l-1)\,h \right] \quad 1 \leqslant l \leqslant K \qquad (V\text{-}14)$$

avec
- h : pas d'intégration
- K : nombre de points de jonction, égal à

$$\left[\frac{(N-1)}{2} - a+b \right] \frac{1}{b} + 0,5 \qquad (V\text{-}15)$$

- N : nombre de points expérimentaux.

- l'ordre q de la fonction s, qui détermine le dégré des polynômes, donc leur souplesse.

- la fonction de poids p_i appliquée pour l'ajustage aux poids expérimentaux.

- le critère de convergence pour interrompre le processus d'ajustage (précision d'ajustage ε).

* CISI : Compagnie Internationale de Services en Informatique
35, Bd Brune - 75680 PARIS Cedex 14

L'étude montre (77) que la qualité de la déconvolution est optimisée, si l'on prend :

$$(a,b) = (3,4)$$

$$q = 2$$

$$p_i = \frac{1}{F_i^2}$$

$$\varepsilon = 10^{-4}$$

Une bonne déconvolution correspond de plus à un bon ajustage.

La qualité du traitement est d'autre part testée par la reconvolution de la fonction V et la comparaison du résultat avec la fonction donnée F.

La procédure utilisée, décrite en détail en (77),est donc la suivante :

- ajustage de Q sur F (DMAGT 1)
- déconvolution $\Leftrightarrow$ calcul de V
- reconvolution de V (méthode des trapèzes)

Son exécution a fourni de très bons résultats, en particulier dans l'étude de Mo(110) propre (50), ou recouvert d'oxygène ou de CO (51). Précisons toutefois que ces mesures étaient réalisées en plaçant un champ électrostatique entre cible et analyseur, ce qui a pour effet, nous l'avons vu, d'accroître le signal mesuré. Un signal intense entrainant une bonne statistique, l'ajustage était facile à réaliser et la déconvolution pouvait s'effectuer sans problème.

Il n'en est pas de même dans notre cas où, ayant travaillé en mode résolu angulairement, le signal est très faible et les fluctuations statistiques grandes. Il nous a donc fallu modifier quelque peu le programme initial, afin de prendre en compte les difficultés liées à la qualité statistique des spectres étudiés.

V - 4 - 2) Prise en compte des problèmes de statistique dans le programme de déconvolution

a - Influence de la statistique sur la déconvolution

Considérons par exemple le spectre obtenu pour $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ (fig. /50a/) sur lequel sont représentés à la fois les points expérimentaux et l'ajustage mathématique correspondant : la déconvolution aboutit à la courbe en gros tirets sur la figure /51/.

Or, chaque point expérimental représente une valeur purement aléatoire ; traduisons donc la fluctuation statistique par une série de tirages au hasard sur chaque point du spectre après avoir lissé ce dernier (fig. /50b/); nous obtenons, ce faisant, de nouveaux "spectres expérimentaux" dont nous pouvons effectuer la déconvolution. Celle-ci conduit à une série de courbes très différentes les unes des autres et très différentes de celle obtenue par déconvolution du spectre d'origine : mise à part celle correspondant au spectre lissé, il se produit en effet une véritable opposition de phase d'une courbe à l'autre (fig. /51/).

Une légère modification des données correspondant à la fluctuation statistique entraine donc, après déconvolution, des variations très importantes, dont nous devons tenir compte. La seule façon de considérer l'ensemble de ces oscillations statistiques -problème déjà évoqué par HAGSTRUM (80)- est de tracer l'enveloppe des courbes obtenues ; la seule courbe de déconvolution à laquelle nous pourrons accorder une réelle signification sera alors la courbe moyenne qui épousera (autant que faire ce peut) la forme de l'enveloppe.

b - Fonctionnement et tests de validité du programme modifié

Il va sans dire que la procédure de déconvolution décrite au paragraphe V-4-1 reste inchangée ; la modification du programme consiste seulement à introduire les sous-programmes nécessaires au lissage des spectres, aux tirages au hasard, et à la construction de l'enveloppe.

Pour chaque spectre envisagé, le programme modifié fonctionne de la façon suivante :

- déconvolution du spectre donné,

- lissage de ce spectre à l'aide du sous-programme DMLWI de la CISI minimisant les variations de courbure, l'argument d'entrée choisi étant AL2 = 0 (voir annexe),

- déconvolution du spectre lissé,

- tirages au hasard successifs sur les points du spectre lissé à l'aide du sous-programme APHERF de la CISI générant un nombre aléatoire réparti suivant la loi de Gauss (voir annexe) ; ce sous-programme fait intervenir les fonctions APHASD et AFIERF de la CISI (voir annexe).

La fonction APHASD a pour but de déterminer une suite de nombres au hasard dans l'intervalle (0,1) ; son argument d'entrée est IRAND (entier, positif, impair, de préférence $> 10^5$) permettant d'initialiser la suite.

- déconvolution de chaque spectre obtenu par tirage au hasard,

- tracé graphique de l'enveloppe correspondante.

Une question doit alors se poser : le changement d'un ou plusieurs paramètres peut-il influer sur le résultat final ?

Soient NDEB et NFIN les deux notations indiquant respectivement, la cassure côté niveau de Fermi et la coupure côté haute énergie en valeur absolue (représentation semi-logarithmique) ; la plage d'énergie sur laquelle va s'effectuer la déconvolution est définie par le nombre de points d'intégration N = NFIN - NDEB + 1.

Pour chaque spectre, la valeur de ce paramètre étant déterminée de façon unique, seuls sont susceptibles de varier, l'intervalle (a,b) et la valeur de IRAND; étudions successivement ces deux aspects sur des exemples concernant la surface saturée en oxygène :

- <u>influence de l'intervalle choisi</u>

Considérons la figure /52a/ représentant, pour $\theta_i = 55°$ et $\theta = 0°$, les courbes de déconvolution obtenues pour les mêmes N

et IRAND (respectivmenet égaux à 43 et 777 777), et un intervalle différent (successivement (3,3) et (3,4)) :

il n'y a pas de différence notable dans la forme générale des deux spectres, les trois structures visibles sur le premier le sont également sur le second et sans glissement d'énergie appréciable.

Le deuxième exemple (fig. /52b/) montre les résultats obtenus pour $\theta_i = 65°$ et $\theta = 0°$, la procédure suivie étant tout à fait similaire à la précédente ; l'allure des deux spectres est encore identique bien qu'il se produise ici un léger décalage, surtout du côté basse énergie.

Il semble donc que changer l'intervalle (a,b) influe quelque peu sur le résultat final ; dans la suite, nous utiliserons toujours l'intervalle (a,b) = (3,4) considéré comme optimal (77).

- Influence de la valeur de IRAND

A priori, changer la valeur d'initialisation IRAND ne doit guère influer sur le résultat final ; nous pouvons effectivement le vérifier sur les figures /53a/ à /55b/ :

pour $\theta_i = 45°$ et $\theta = 5°$ (fig. /53a et b/), trois structures apparaissent exactement à la même énergie (-2 eV, -6 eV et -5 eV) pour les deux valeurs de IRAND, N étant égal à 42 ; il en est de même pour $\theta_i = 65°$ et $\theta = 0°$ (fig. /55a et b/) pour lesquels N = 43.

Seul le cas $\theta_i = 55°$ et $\theta = 0°$ (fig./54a et b/) fait exception en présentant un décalage en énergie de ces trois structures pour IRAND n° 2 ; mais ce déplacement a très vraisemblablement pour cause le changement de la valeur de N (43 pour la fig. /54a/ et 44 pour la fig. /54b/) et non pas celle de IRAND.

Cette étude montre nettement que la validité du résultat n'est fonction que des données caractéristiques de la déconvolution (choix judicieux de l'intervalle et de la plage d'énergie), la façon dont s'effectuent les tirages au hasard n'intervenant en rien.

La procédure envisagée peut donc être considérée comme très fiable ; notons cependant qu'elle conduit à un temps de calcul assez long : 13 tirages au hasard sur un spectre de 100 points nécessitent une vingtaine de secondes sur IBM 370/168.

V - 5) Résultats obtenus par déconvolution des spectres de métaémission

V - 5 - 1) Mo(110) saturé en oxygène

Comme nous venons de le voir au paragraphe V-4-2 (b), la déconvolution des spectres obtenus pour (θ_i, θ) respectivement égaux à (45°, 5°), (55°, 0°) et (65° et 0°) (fig. /53a/ à /55b/) laisse apparaître trois structures dont l'intensité décroît avec l'angle d'incidence :

- tout d'abord, une bande assez large située vers -2 eV sous le niveau de Fermi attribuable, par comparaison avec la courbe de densité d'états de Mo(110) (59), à un reste de bande d de Mo(110) très atténuée.

- puis, un pic très important vers -6 eV caractéristique du niveau 2p de l'oxygène.

- enfin, un léger épaulement vers -5 eV.

Ceci corrobore les résultats obtenus en photoémission -du moins en ce qui concerne les deux premiers pics- et mène à ces deux conclusions :

- premièrement, lors d'une adsorption à saturation, le système oxygène-molybdène garde une composante métallique d, ce qui n'était pas le cas pour des taux d'exposition plus faibles (la disparition progressive du pic (A) sur la figure /7/ de la référence (51) est à ce sujet très significative).

- deuxièmement, l'adsorption reste de nature dissociative, même à saturation.

Ces résultats sont confirmés par la déconvolution des spectres représentés sur la figure /45/ (mesures intégrées en angle pour chaque θ_i) : les mêmes structures apparaissent (fig. /56a/ à /57b/), bien que légèrement déplacées pour $\theta_i = 35°$. Remarquons au passage que dans ce cas, le signal MDS étant très intense, l'enveloppe des courbes est très régulière.

Le pic vers -2 eV est en particulier très visible et il importe de nous interroger sur son origine exacte : présence effective d'atomes de molybdène en surface, ou transfert d'électrons de la bande d de Mo vers les niveaux électroniques des atomes d'oxygène présents sur la surface métallique ?

La petite structure située vers -5 eV est, en revanche, beaucoup moins prononcée et sa présence est à priori assez difficile à interpréter ; considérons cependant la figure /58a, b et c/ représentant pour (θ_i, θ) = (45°,5°), (55°,0°) et (65°,0°) les spectres de photoémission obtenus après soustraction du fond continu ; la présence d'une structure à -7 eV sur le spectre (65°,0°) suggère la décomposition du très large pic de l'oxygène en deux "sous-pics", l'un à -7 eV et l'autre vers -5,5 eV ; ce dernier, que l'on retrouve après déconvolution, pourrait représenter un deuxième niveau d'adsorption de l'oxygène, hypothèse déjà évoquée au paragraphe V-1-1.

Pour conclure, il nous faut souligner l'excellent accord, en ce qui concerne la position des pics, entre les courbes résultant de la déconvolution des spectres ARMDS et les spectres ARUPS correspondants ; ceci confirme la validité de la méthode de déconvolution utilisée. Seule l'amplitude des pics est différente : celui de l'oxygène est plus important sur les courbes de déconvolution que sur les spectres ARUPS. Cette différence peut s'expliquer de deux façons :

- les probabilités de transition sont différentes entre les bandes p et d,

- la résolution en profondeur n'est pas la même, suivant l'une ou l'autre spectroscopie.

V - 5 - 2) Mo(110) saturé en CO

La déconvolution des spectres obtenus successivement pour $(\theta_i, \theta) = (45°,5°)$, $(55°,0°)$ et $(65°,0°)$ aboutit aux résultats présentés sur les figures /59/, /60/ et /61/ :

à la différence du cas précédent, l'allure des trois courbes varie sensiblement en fonction de l'angle d'incidence.

Ceci est confirmé par les résultats des figures /62a/ à /63b/ obtenus après déconvolution des spectres résultant de l'intégration en angle (fig. /46/) ; on observe en effet :

- une structure vers -2,5 eV sous le niveau de Fermi plus visible à incidence moyenne (45°-55°) qu'à faible incidence.

- un pic vers -5,5 eV qui, de la même façon, n'existe pas pour une incidence proche de la normale, puis se développe très nettement pour θ_i grand.

- enfin, un pic très important, dont l'intensité ne varie pratiquement pas en fonction de θ_i, mais qui se déplace vers les hautes énergies lorsque θ_i croît. Situé aux alentours de -7 eV pour $(\theta_i,\theta) = (45°,5°)$, il se décale en effet vers -8 eV pour $(\theta_i, \theta) = (65°,0°)$.

Une remarque doit néanmoins être formulée au sujet des figures /63a/ et /63b/ : le pic situé initialement vers -2,5 eV se trouve maintenant légèrement décalé vers les hautes énergies. Il semble donc -bien que la résolution en énergie nous incite à la prudence- que l'on soit en présence de deux pics d'origine différente ; comme nous le verrons au chapitre VI, nous pouvons de façon plausible attribuer le pic vers -2,5 eV à l'orbitale moléculaire $2\pi^*$ de CO ; le pic vers -3 eV (fig. /63a/ et /63b/) paraît, en revanche, plus vraisemblablement dû au niveau 2p du carbone, hypothèse déjà entrevue (paragraphe V-1-2(a)) ; ceci semble d'ailleurs confirmé par l'existence du pic à -5,5 eV, lequel indique la présence d'atomes d'oxygène sur la cible (niveau O_{2p}). Ces deux résultats montrent donc que la première étape de l'adsorption de CO sur Mo(110) est de nature dissociative (phase β).

Le très large pic vers -7 eV ou -8 eV caractéristique, quant à lui, des orbitales 1π au 5σ de CO, montre, en accord avec l'information fournie par la photoémission, que l'adsorption se poursuit sous forme moléculaire (phase faiblement liée α).

Le décalage de ce pic en fonction de θ_i souligne tout particulièrement l'influence importante de l'angle d'incidence sur la mise en évidence des deux orbitales : la 1π (-7 eV) est visible à faible incidence tandis que la 5σ (-8 eV) apparaît à incidence élevée.

Ceci se conçoit assez aisément si l'on considère la disposition spatiale des diverses orbitales de CO (70). Tournée vers l'extérieur de la molécule, la 1π doit être plus facilement visible par le métastable lorsque celui-ci arrive sous incidence proche de la normale ; placée au contraire au bout de l'atome de carbone, la 5σ subit un effet d'écran de la part des autres orbitales de CO, et se trouve certainement plus occultée à incidence faible qu'à incidence élevée, bien qu'elle joue, de par sa position, un rôle important dans la liaison CO-métal.

D'une manière générale, l'influence de l'angle d'incidence sur les courbes de déconvolution est très intéressante : celui-ci détermine en effet la distance de plus courte approche de l'atome, d'abord métastable, puis ionisé, c'est-à-dire la distance de la surface à laquelle s'opère la neutralisation Auger ; on voit ainsi la possibilité d'étudier l'évolution de la forme des orbitales occupées en fonction de la distance à la surface.

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE V

Dans tout ce chapitre, E_c, ΔE_c, E_F et $\Delta\theta$ sont définis comme au chapitre IV.

Figures 25 à 32 (inclus) : Adsorption à saturation d'oxygène (10^{-7} Torr) sur Mo(110)

Figure 25 : ⓐ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 70°
ⓑ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 45°$, θ variant de 5° à 60°

Figure 26 : ⓐ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 50°
ⓑ Spectres ARUPS pour $\theta_i = 65°$, θ variant de 0° à 45°.

Figure 27 : Variation de position du pic ARUPS -6,5 eV (O_{2p}) en fonction de (θ_i, θ)

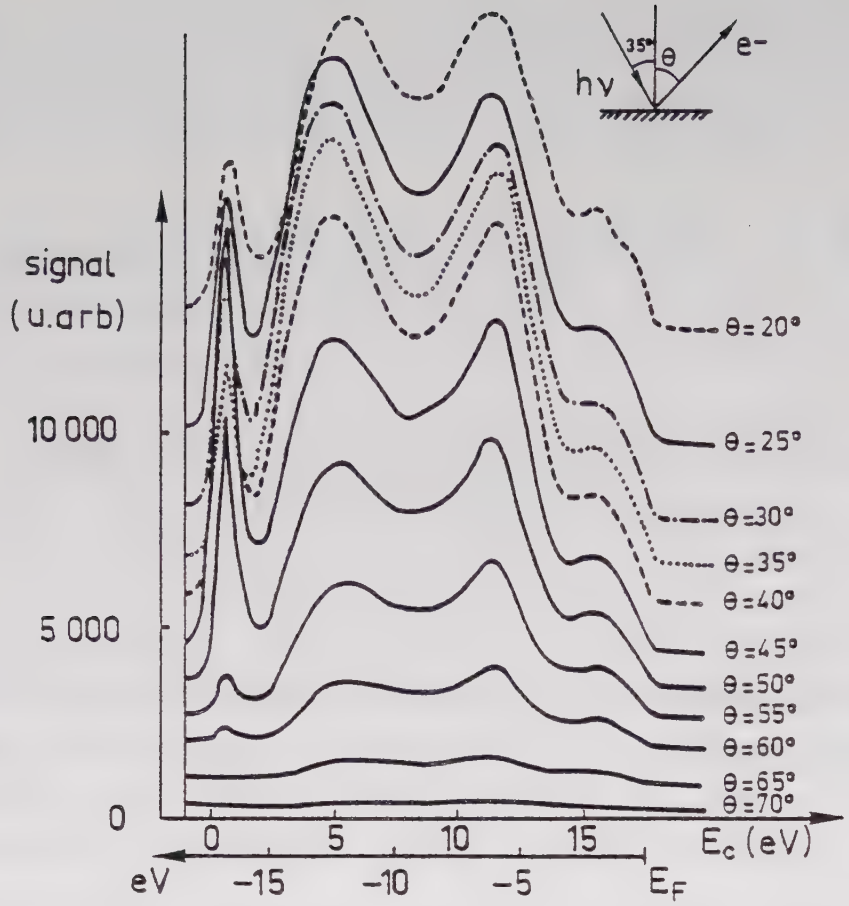
Figure 28 : Variation de position du pic ARUPS -13 eV (électrons secondaires) en fonction de (θ_i, θ).

Figure 29 : Evolution de l'intensité du pic dû aux atomes rapides d'hélium en fonction de (θ_i, θ).

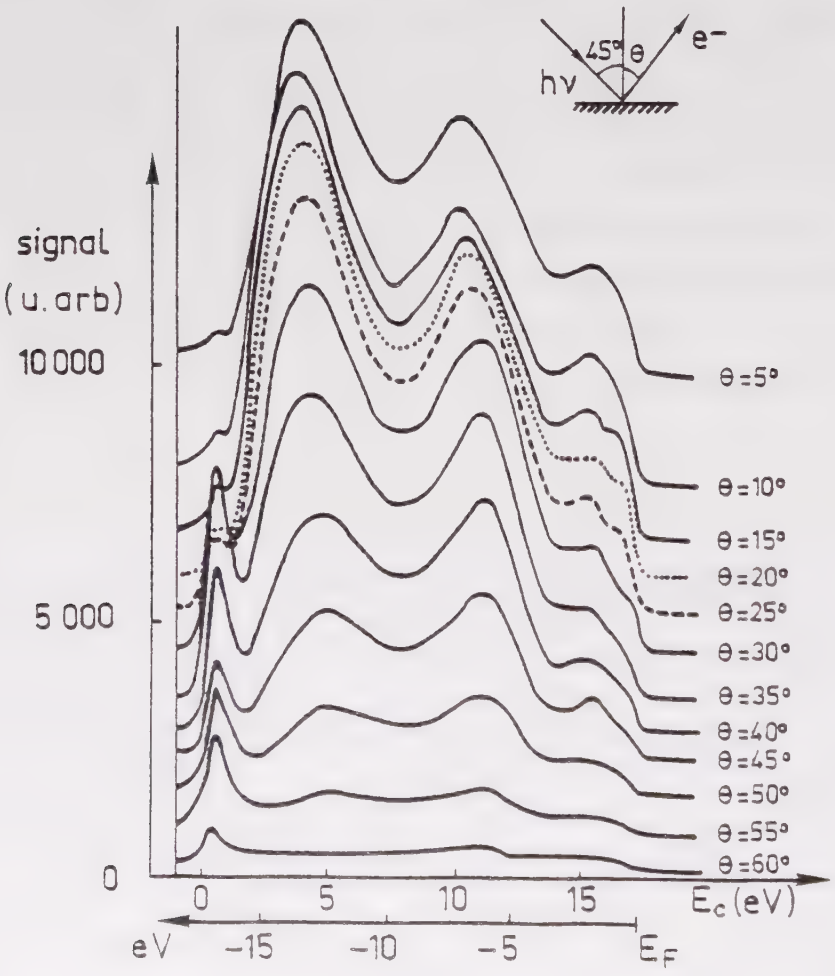
Figure 30 : ⓐ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 35°$, θ variant de 20° à 70°
ⓑ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 45°$, θ variant de 5° à 60°

Figure 31 : ⓐ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 55°$, θ variant de 0° à 50°
ⓑ Spectres ARMDS pour $\theta_i = 65°$, θ variant de 0° à 45°

Figure 32 : Variation de position du pic principal ARMDS en fonction de (θ_i, θ).


35°
θ
e⁻
hν
signal
(u.arb)
10 000
5 000
0
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
θ=65°
θ=70°
0
5
10
15
E_c (eV)
eV
−15
−10
−5
E_F

ⓐ


45°
θ
e⁻
hν
signal
(u.arb)
10 000
5 000
0
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
0
5
10
15
E_c (eV)
eV
−15
−10
−5
E_F

ⓑ

Fig. 25

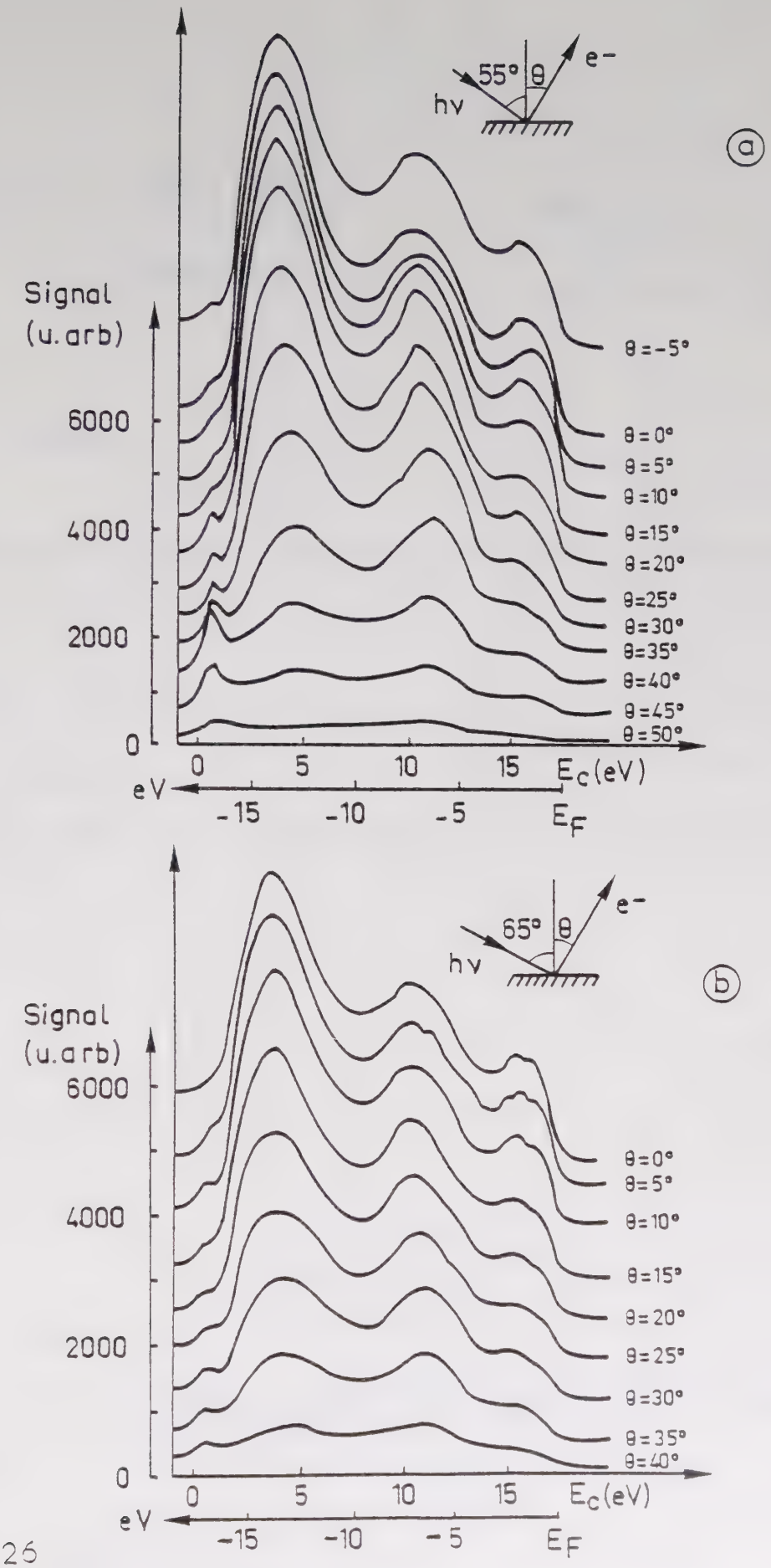

55°
θ
e-
hν
a
Signal
(u.arb)
6000
4000
2000
0
θ=-5°
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
0
5
10
15
Ec(eV)
eV
-15
-10
-5
EF
65°
θ
e-
hν
b
Signal
(u.arb)
6000
4000
2000
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
0
5
10
15
Ec(eV)
eV
-15
-10
-5
EF

Fig. 26

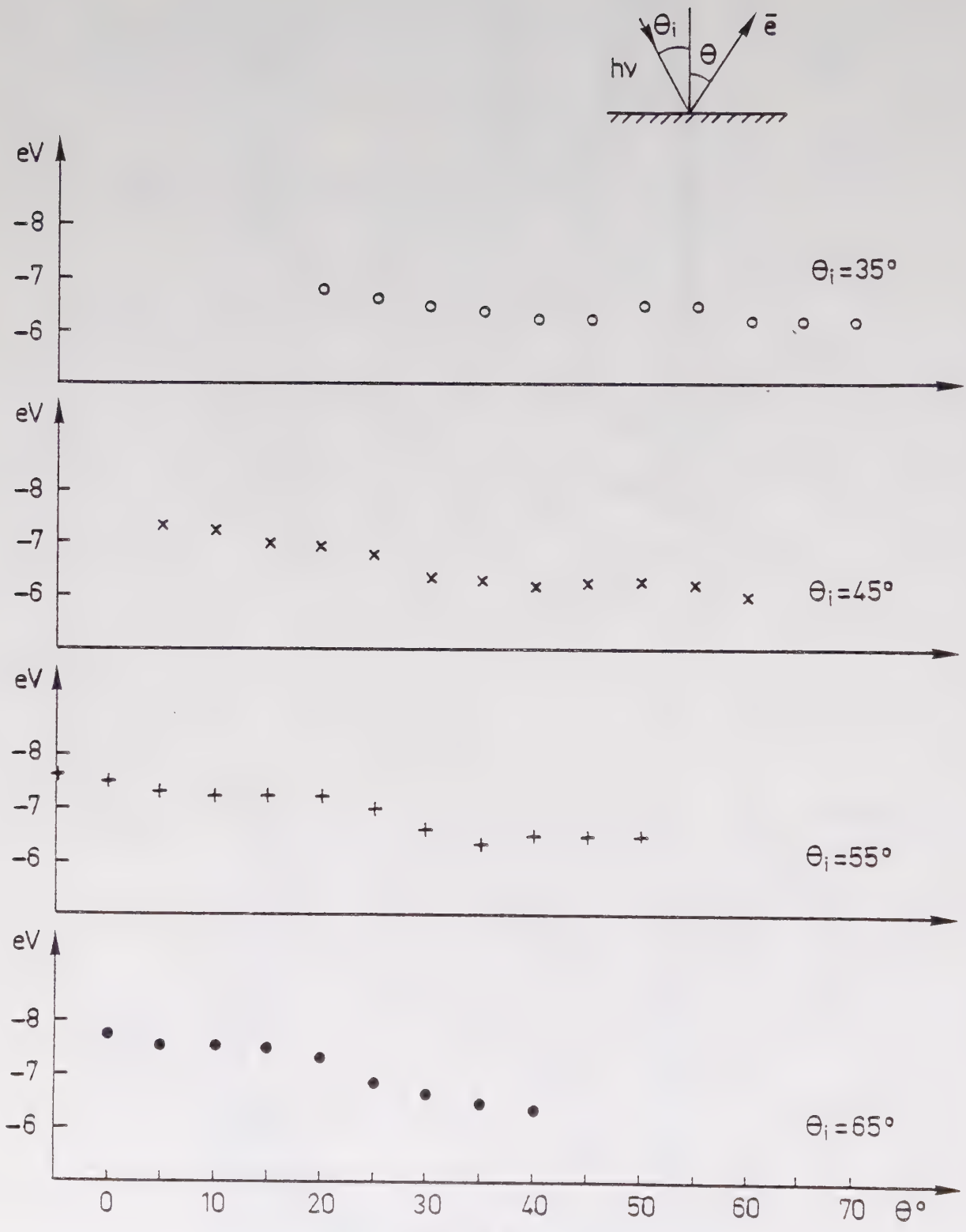


Fig. 27

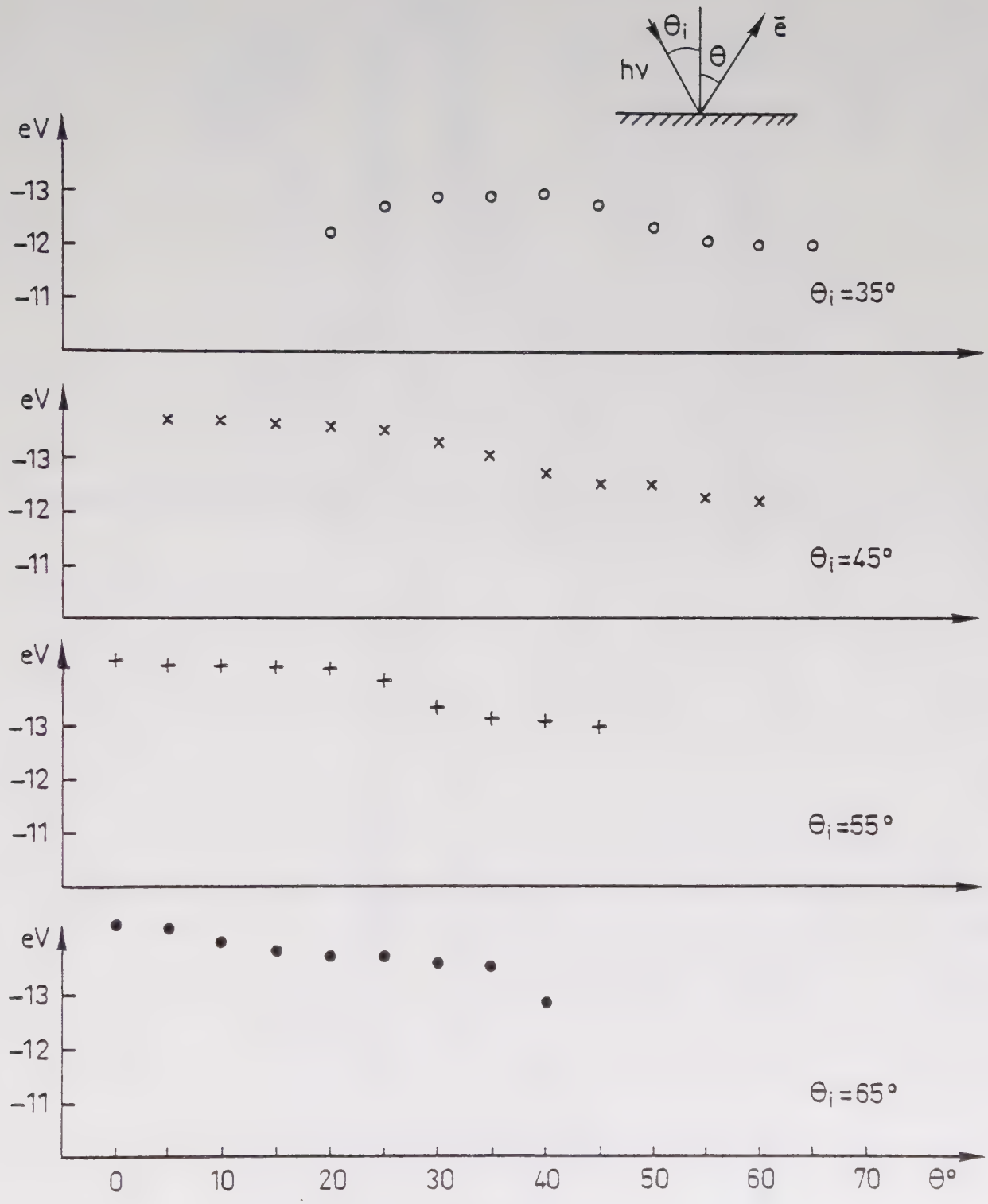


Fig. 28

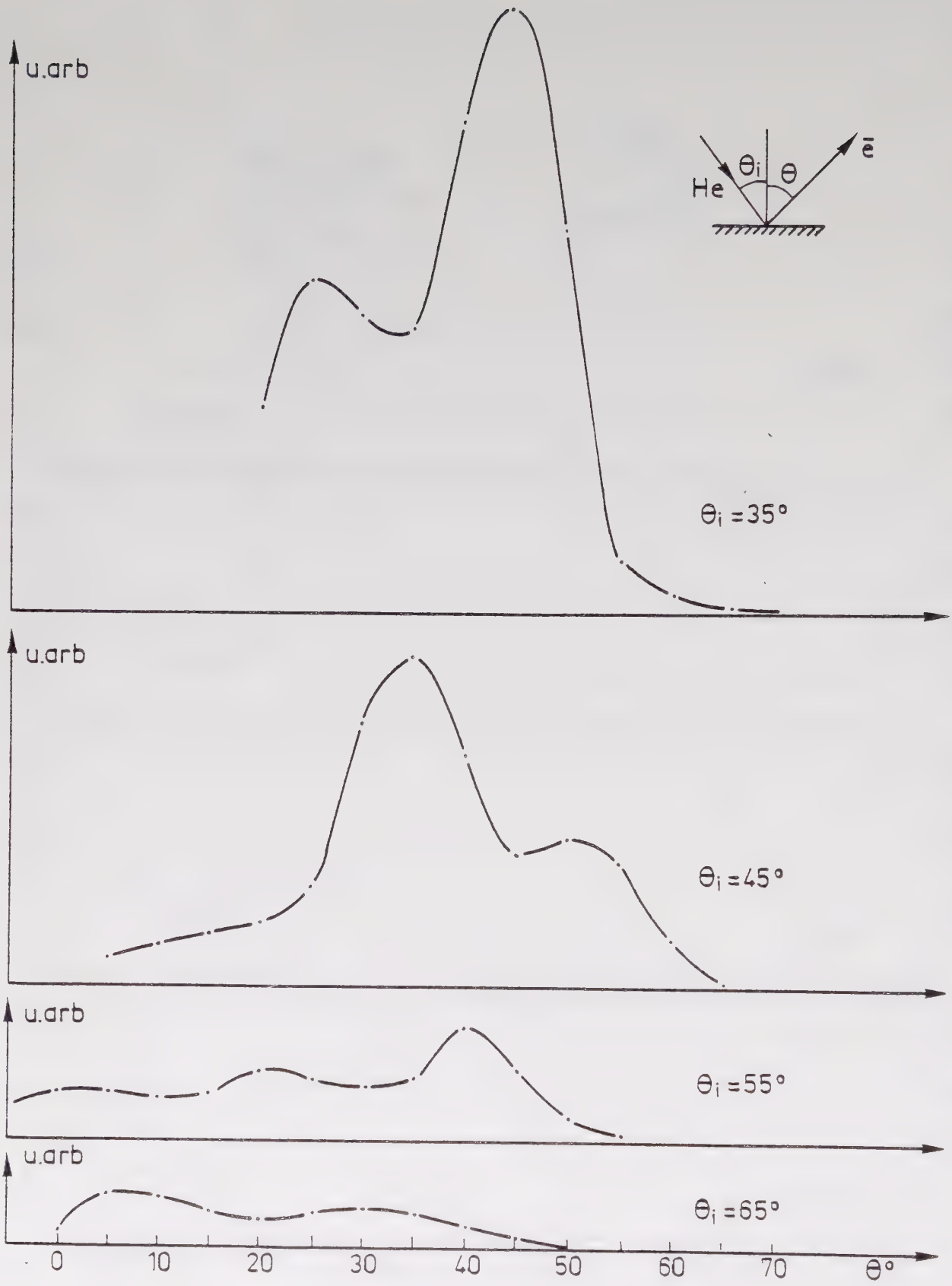

u.arb
He
θ_i
θ
$\bar{e}$
$\theta_i = 35°$
u.arb
$\theta_i = 45°$
u.arb
$\theta_i = 55°$
u.arb
$\theta_i = 65°$
0
10
20
30
40
50
60
70
$\theta°$

Fig. 29

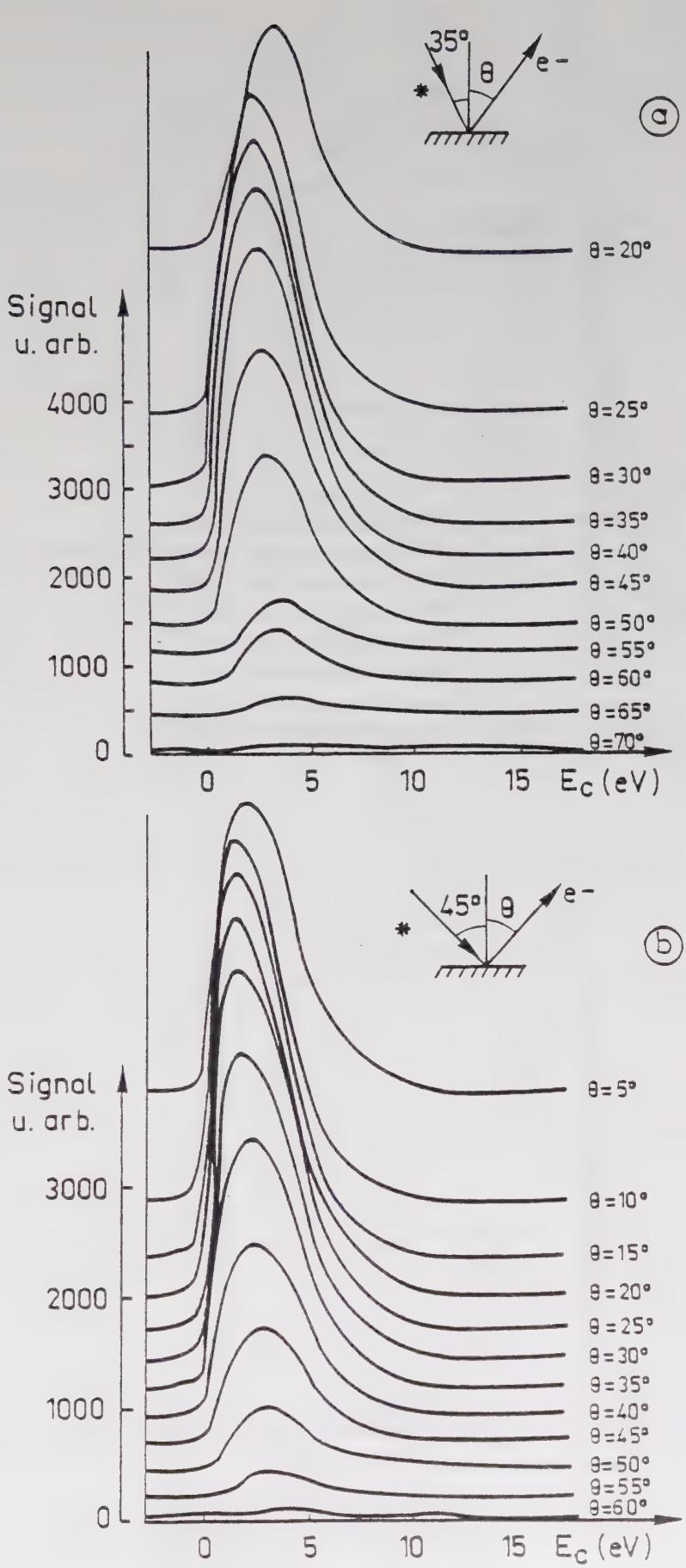

35°
θ
e-
a
Signal
u. arb.
4000
3000
2000
1000
0
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
θ=65°
θ=70°
0
5
10
15
Ec (eV)
45°
θ
e-
b
Signal
u. arb.
3000
2000
1000
0
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
0
5
10
15
Ec (eV)

Fig. 30

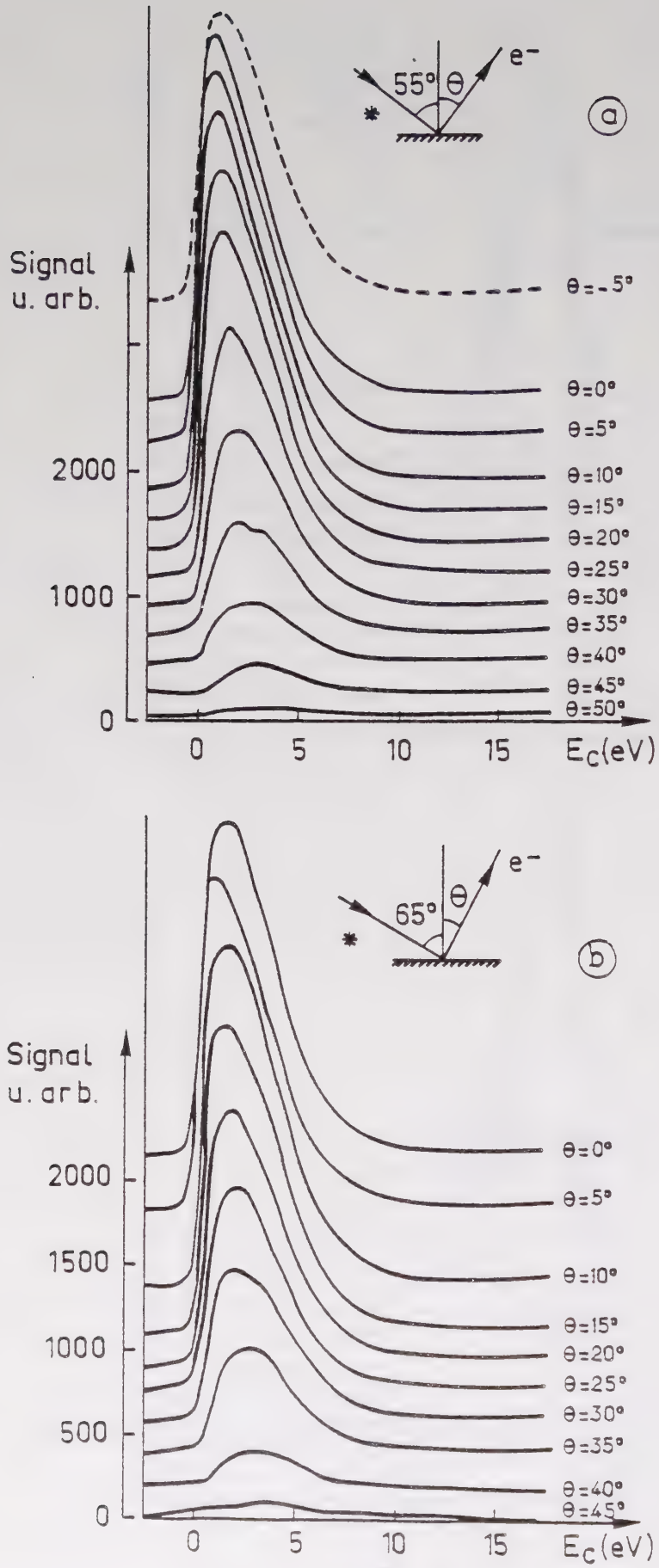

55°
θ
e⁻
a
Signal
u. arb.
2000
1000
0
θ=-5°
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
0
5
10
15
Ec(eV)
65°
θ
e⁻
b
Signal
u. arb.
2000
1500
1000
500
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
0
5
10
15
Ec(eV)

Fig. 31

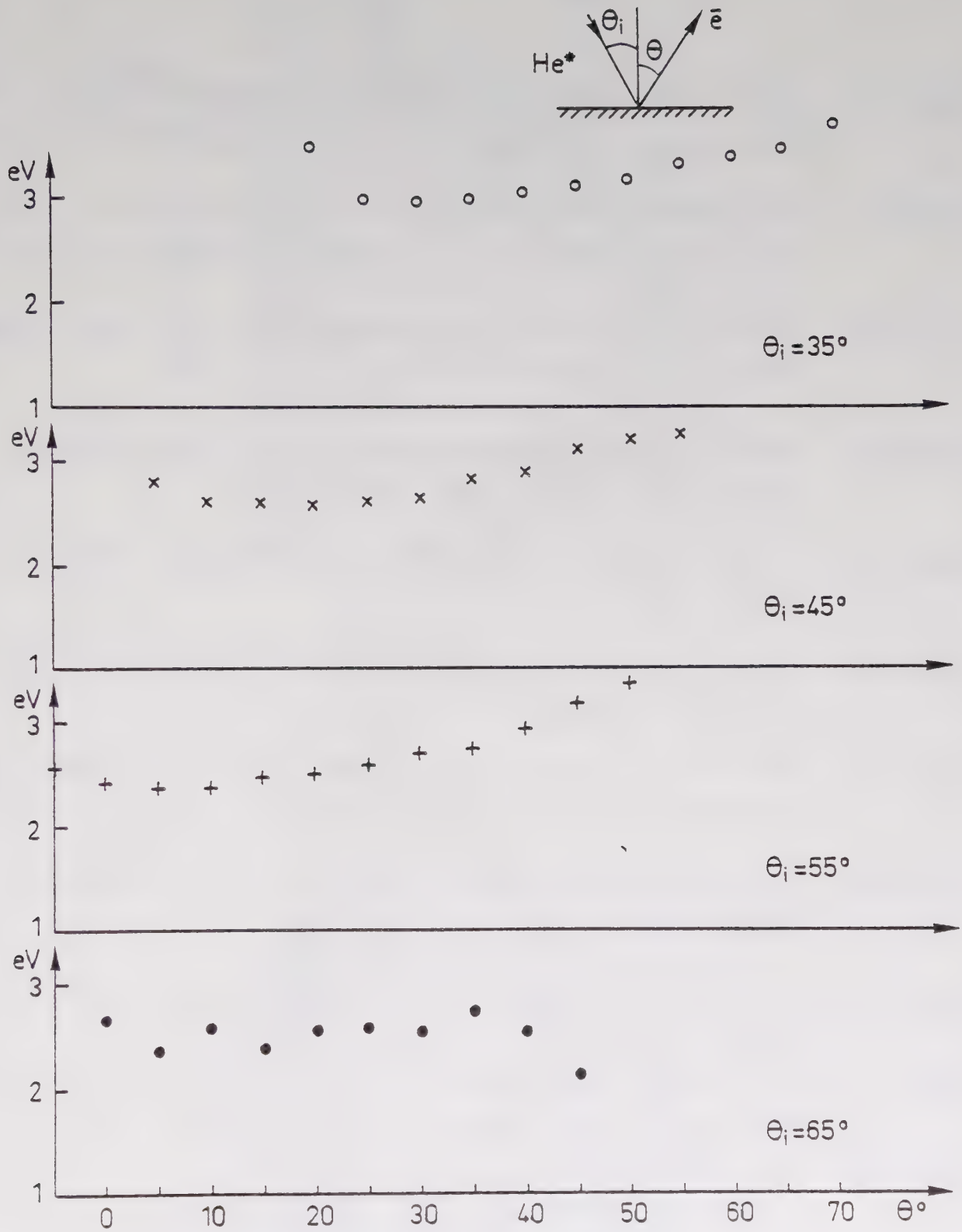


Fig. 32

Figures 33 à 44 (inclus) : Adsorption à saturation de CO (10^{-7} Torr) sur Mo(110)

Figure 33 : ⓐ Spectres ARUPS pour θ_i = 35°, θ variant de 20° à 70°
ⓑ Spectres ARUPS pour θ_i = 45°, θ variant de 5° à 60°

Figure 34 : ⓐ Spectres ARUPS pour θ_i = 55°, θ variant de 0° à 50°
ⓑ Spectres ARUPS pour θ_i = 65°, θ variant de 0° à 40°

Figure 35 : Lobes de photoémission correspondants à la zone centrée vers -2,5 eV pour chaque θ_i.

Figure 36 : Lobes de photoémission correspondants aux orbitales ($5\sigma + 1\pi$) (-7,5 eV) pour chaque θ_i.

Figure 37 : Lobes d'émission des électrons secondaires (-13,5 eV) pour chaque θ_i.

Figure 38 : Variation de position du pic ARUPS -7,5 eV ($5\sigma + 1\pi$) en fonction de (θ_i, θ).

Figure 39 : Variation de position du pic ARUPS -13,5 eV (électrons secondaires) en fonction de (θ_i, θ).

Figure 40 : Evolution de l'intensité du pic dû aux atomes rapides d'hélium en fonction de (θ_i, θ).

Figure 41 : Lobes de l'émission dûe aux atomes rapides d'hélium pour chaque θ_i.

Figure 42 : ⓐ Spectres ARMDS pour θ_i = 35°, θ variant de 20° à 70°
ⓑ Spectres ARMDS pour θ_i = 45°, θ variant de 5° à 60°

Figure 43 : ⓐ Spectres ARMDS pour θ_i = 55°, θ variant de 0° à 50°
ⓑ Spectres ARMDS pour θ_i = 65°, θ variant de 0° à 40°

Figure 44 : Variation de position du pic principal ARMDS en fonction de (θ_i, θ).

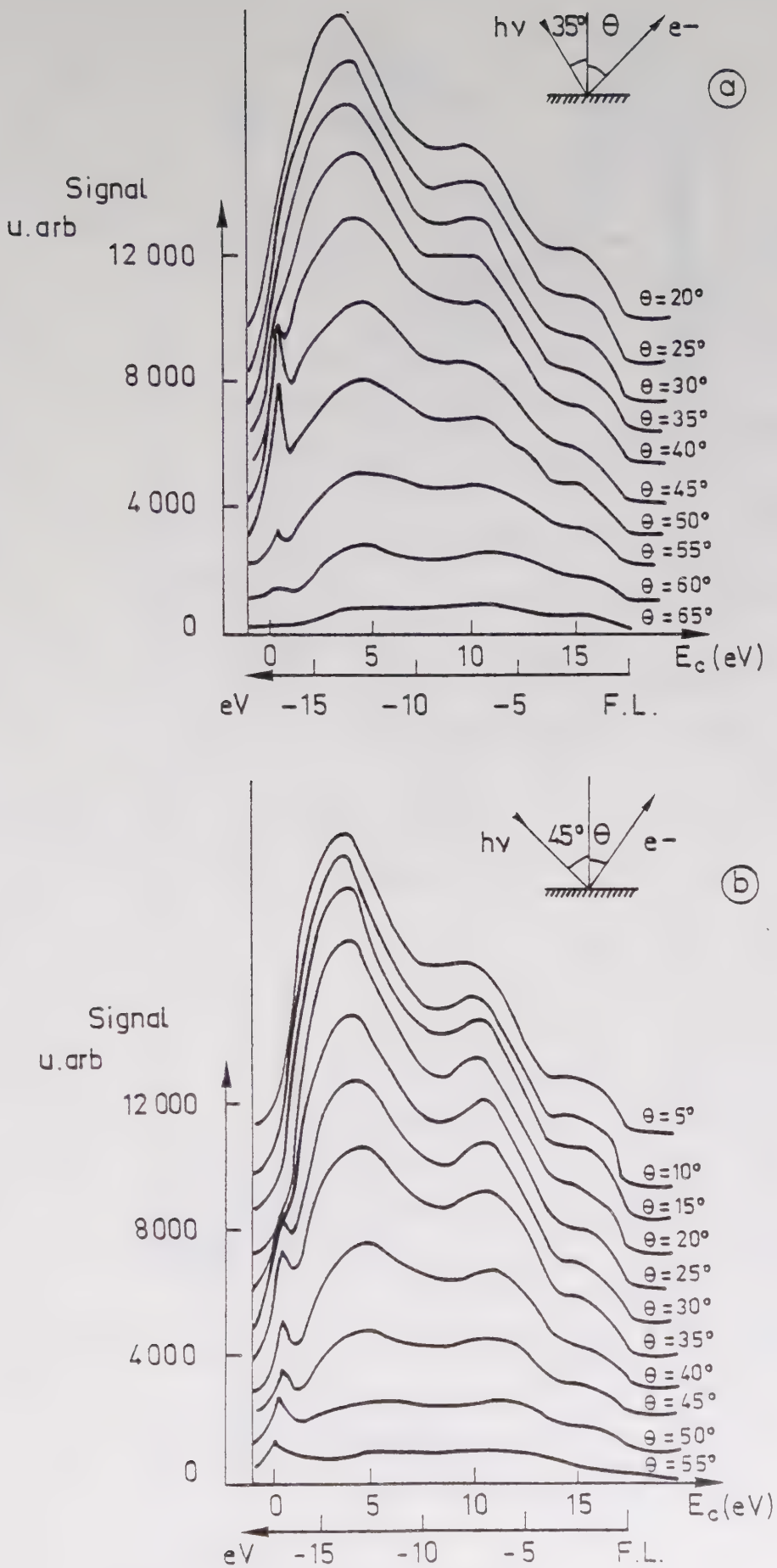

hν
35°
θ
e−
a
Signal
u.arb
12 000
8 000
4 000
0
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
θ=65°
0
5
10
15
E_c (eV)
eV
−15
−10
−5
F.L.
hν
45°
θ
e−
b
Signal
u.arb
12 000
8000
4000
0
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
0
5
10
15
E_c(eV)
eV
-15
-10
-5
F.L.

Fig. 33

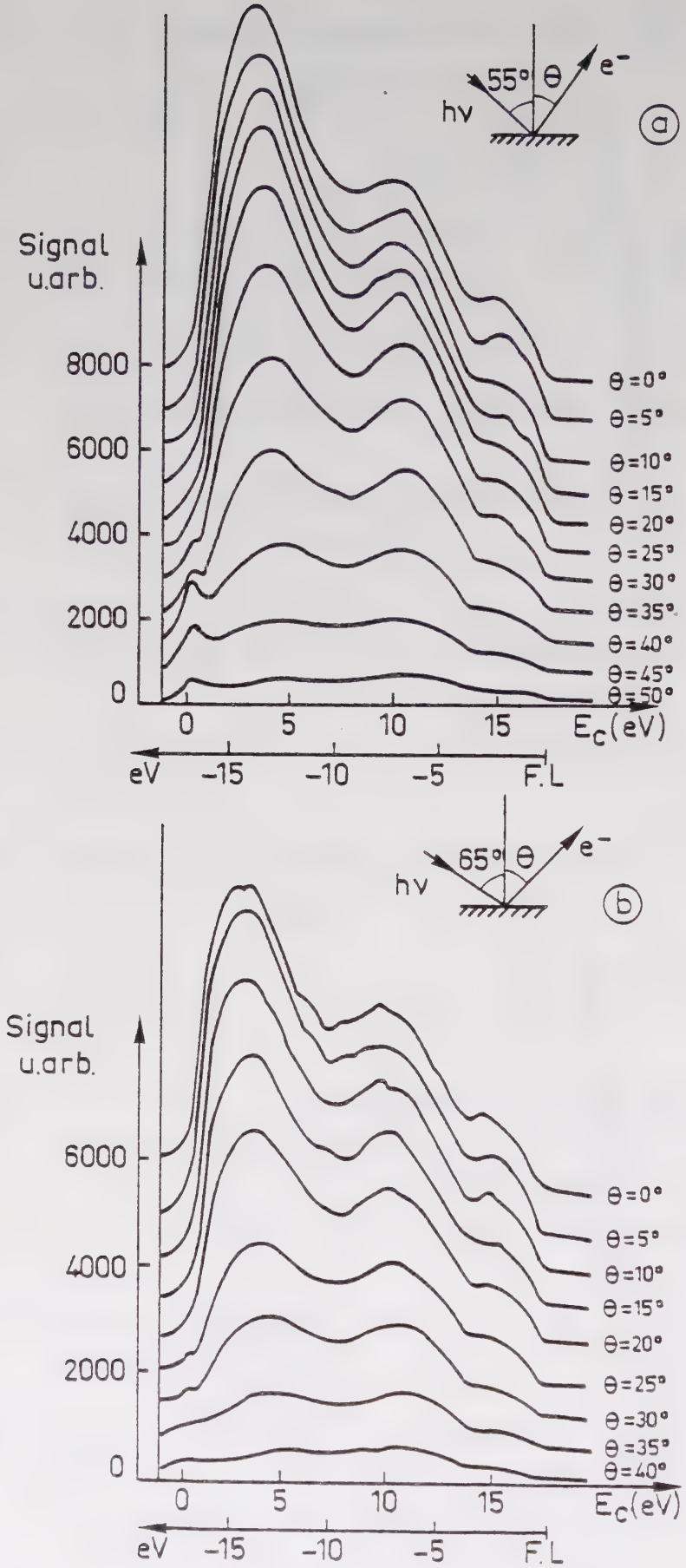
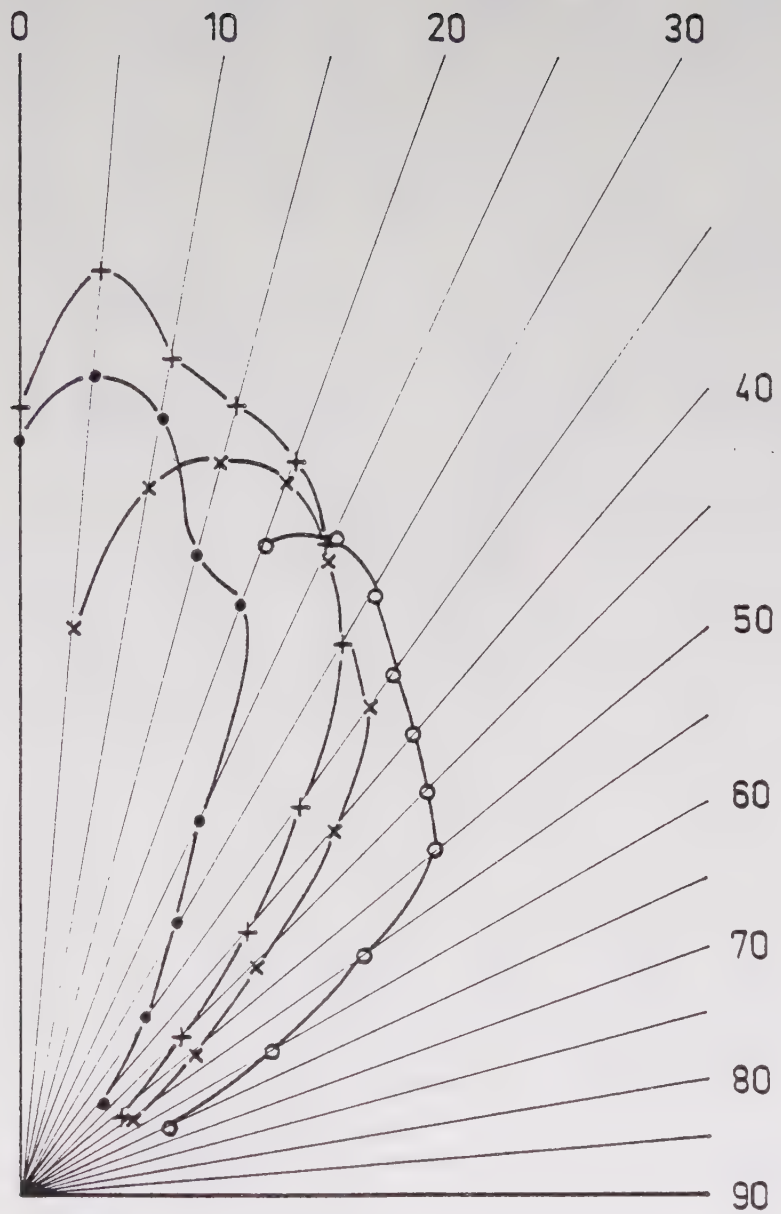

55°
θ
e⁻
hν
a
Signal
u.arb.
8000
6000
4000
2000
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
0
5
10
15
E_C(eV)
eV
-15
-10
-5
F.L
65°
θ
e⁻
hν
b
Signal
u.arb.
6000
4000
2000
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
0
5
10
15
E_C(eV)
eV
-15
-10
-5
F.L

Fig. 34



○ $\theta_i = 35°$ × $\theta_i = 45°$ + $\theta_i = 55°$ • $\theta_i = 65°$

Fig. 35

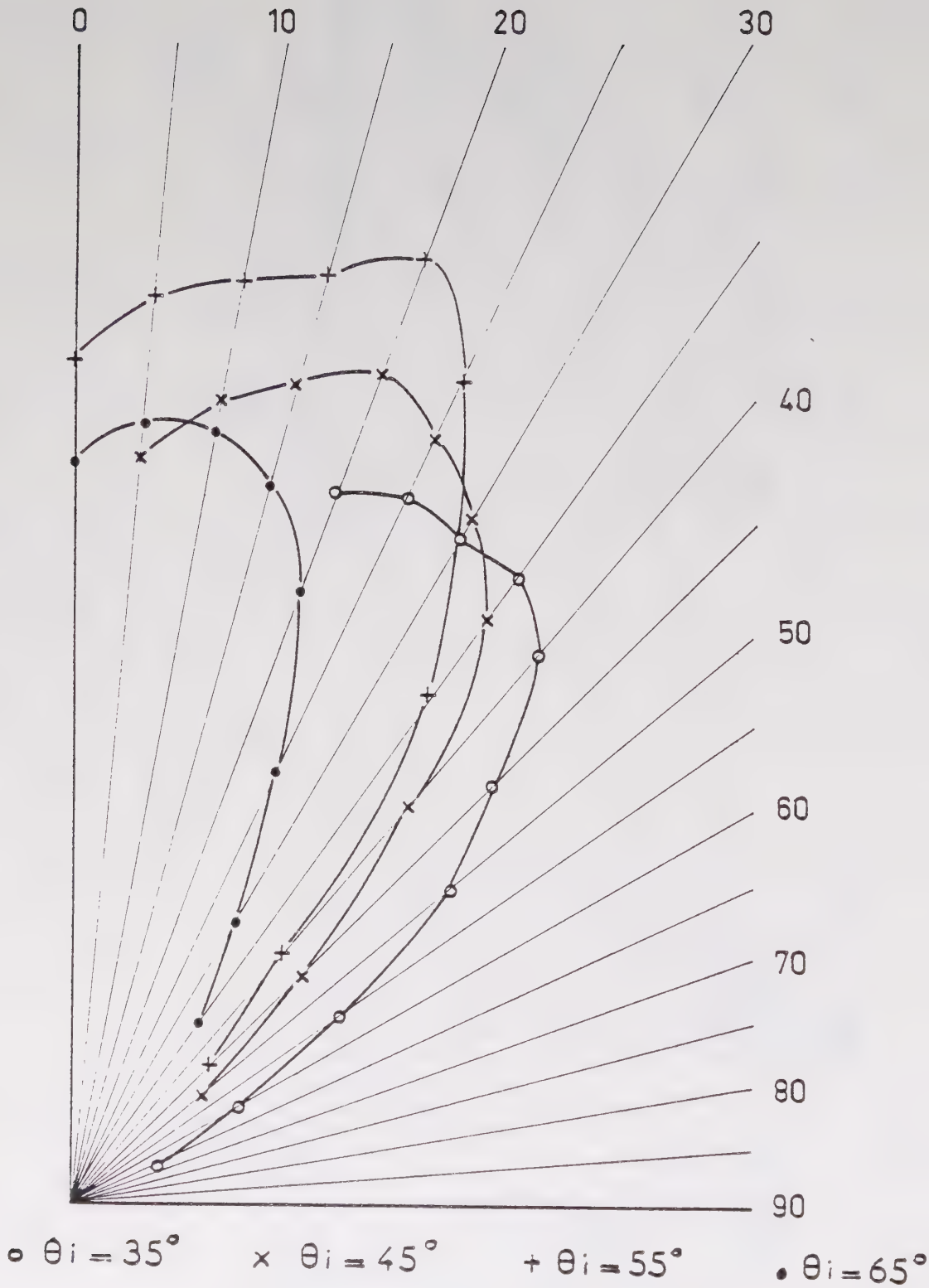
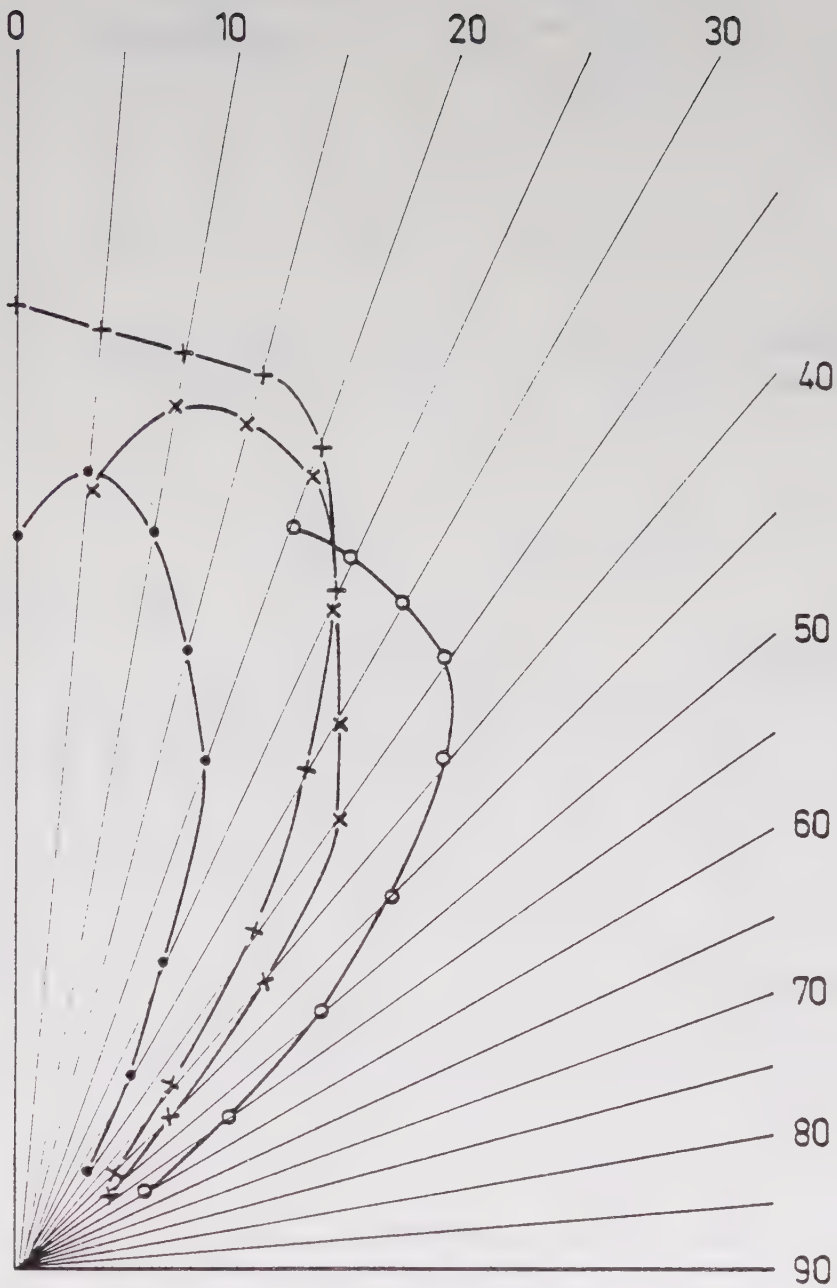


Fig. 36



o $\theta i = 35°$ × $\theta i = 45°$ + $\theta i = 55°$ • $\theta i = 65°$

Fig. 37

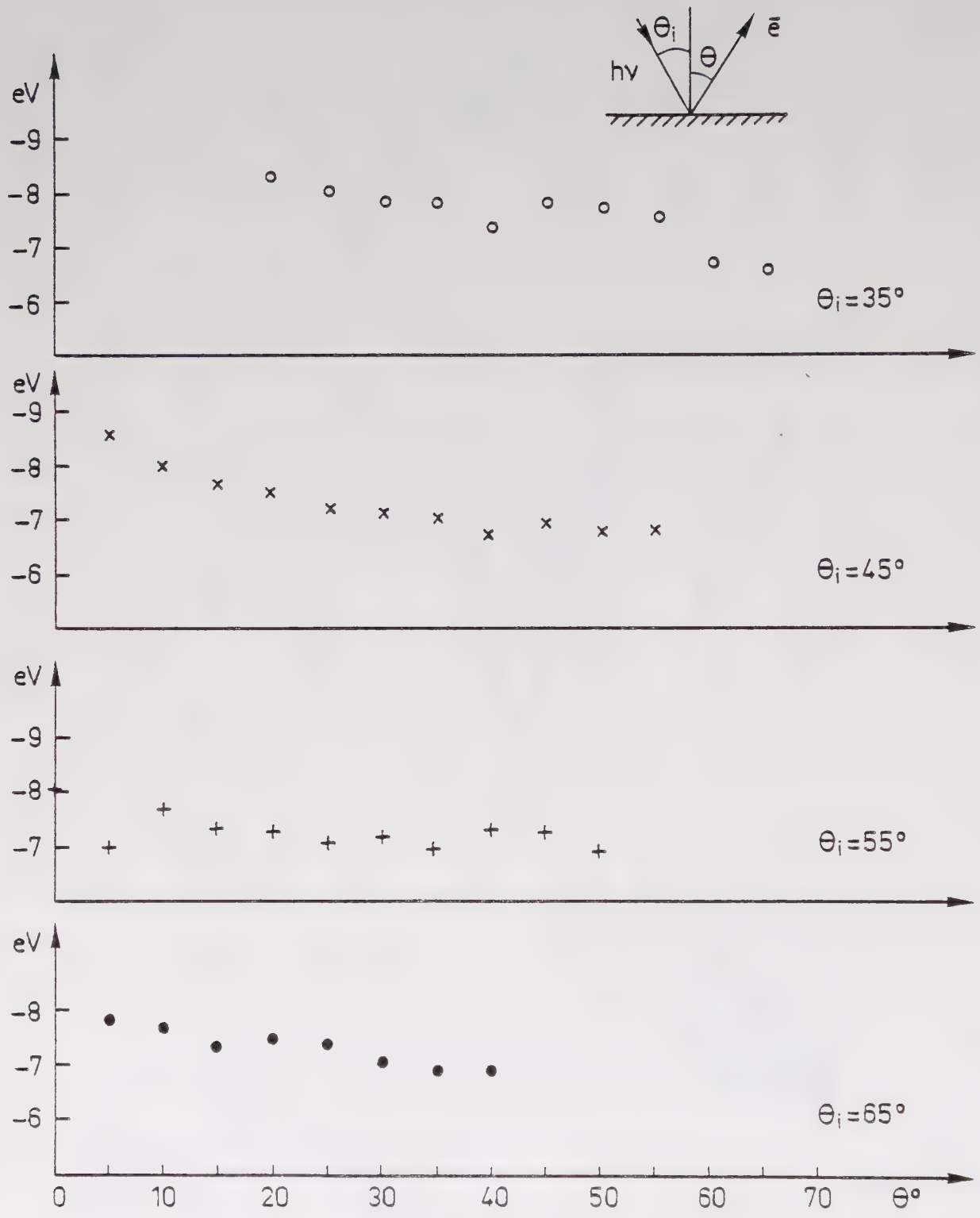

eV
-9
-8
-7
-6
Θ_i=35°
eV
-9
-8
-7
-6
Θ_i=45°
eV
-9
-8
-7
Θ_i=55°
eV
-8
-7
-6
Θ_i=65°
0
10
20
30
40
50
60
70
Θ°
Θ_i
Θ
hν
ē

Fig. 38

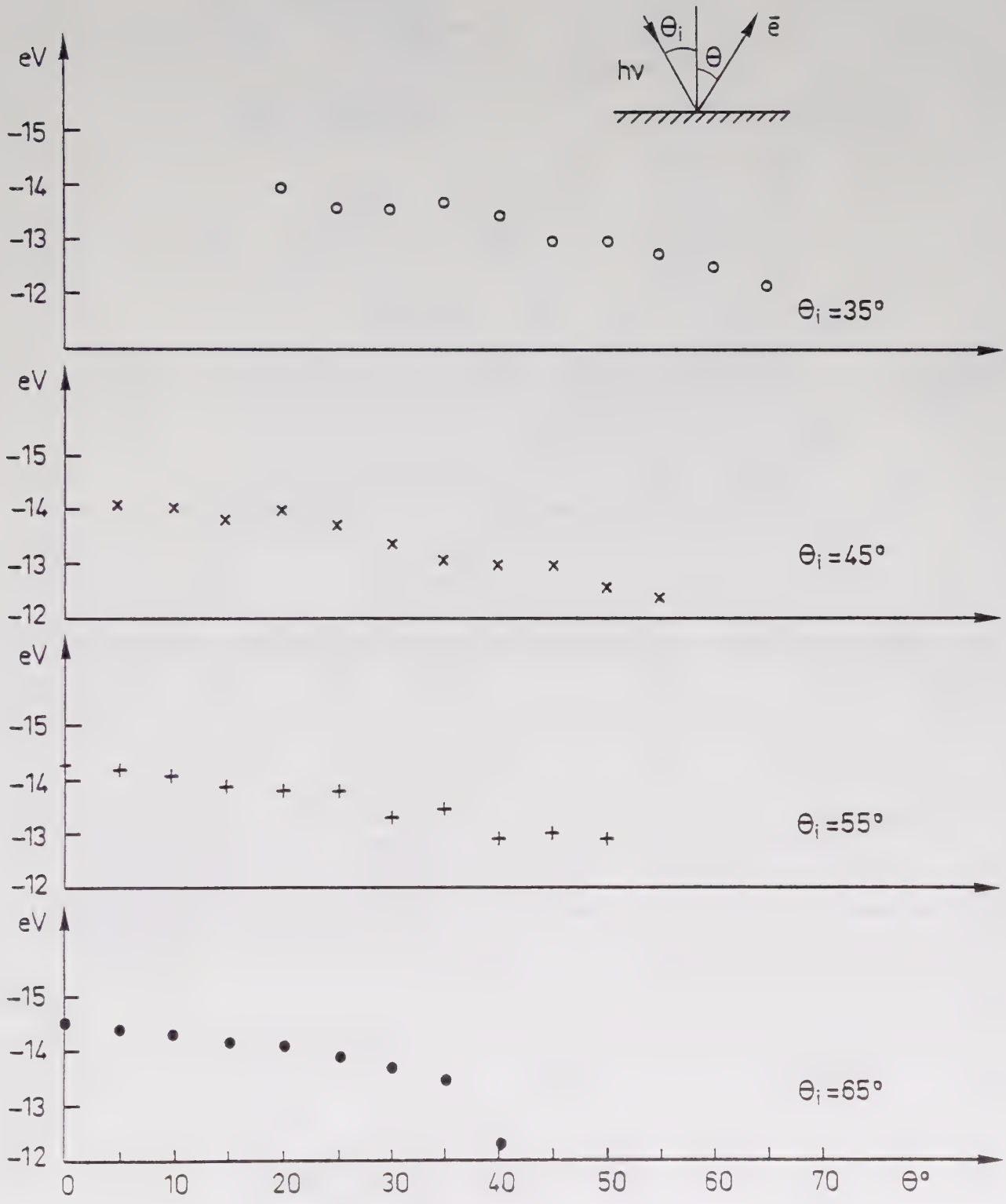

eV
-15
-14
-13
-12
θ_i
e
hν
θ
θ_i =35°
θ_i =45°
θ_i =55°
θ_i =65°
0
10
20
30
40
50
60
70
θ°

Fig.39

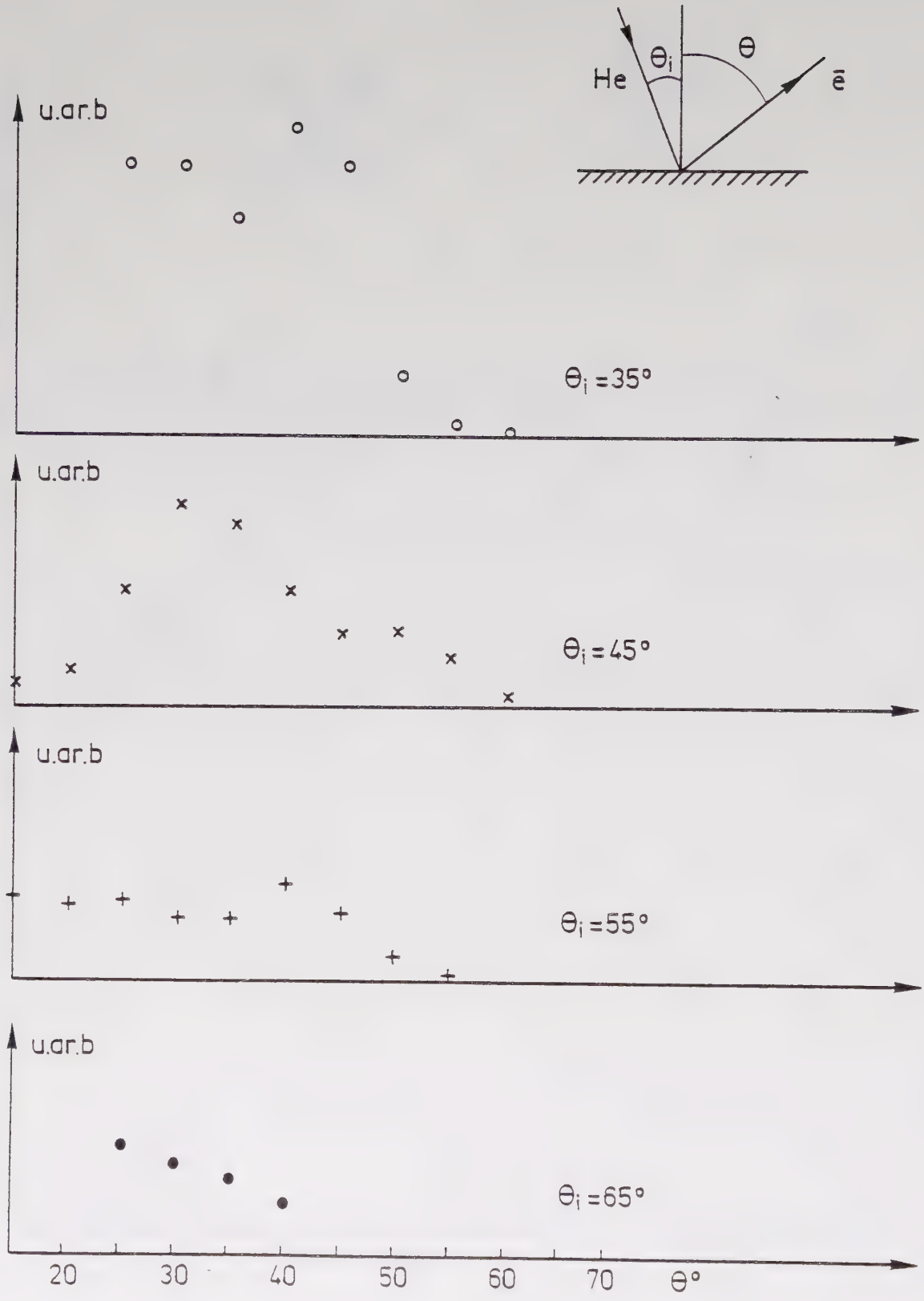
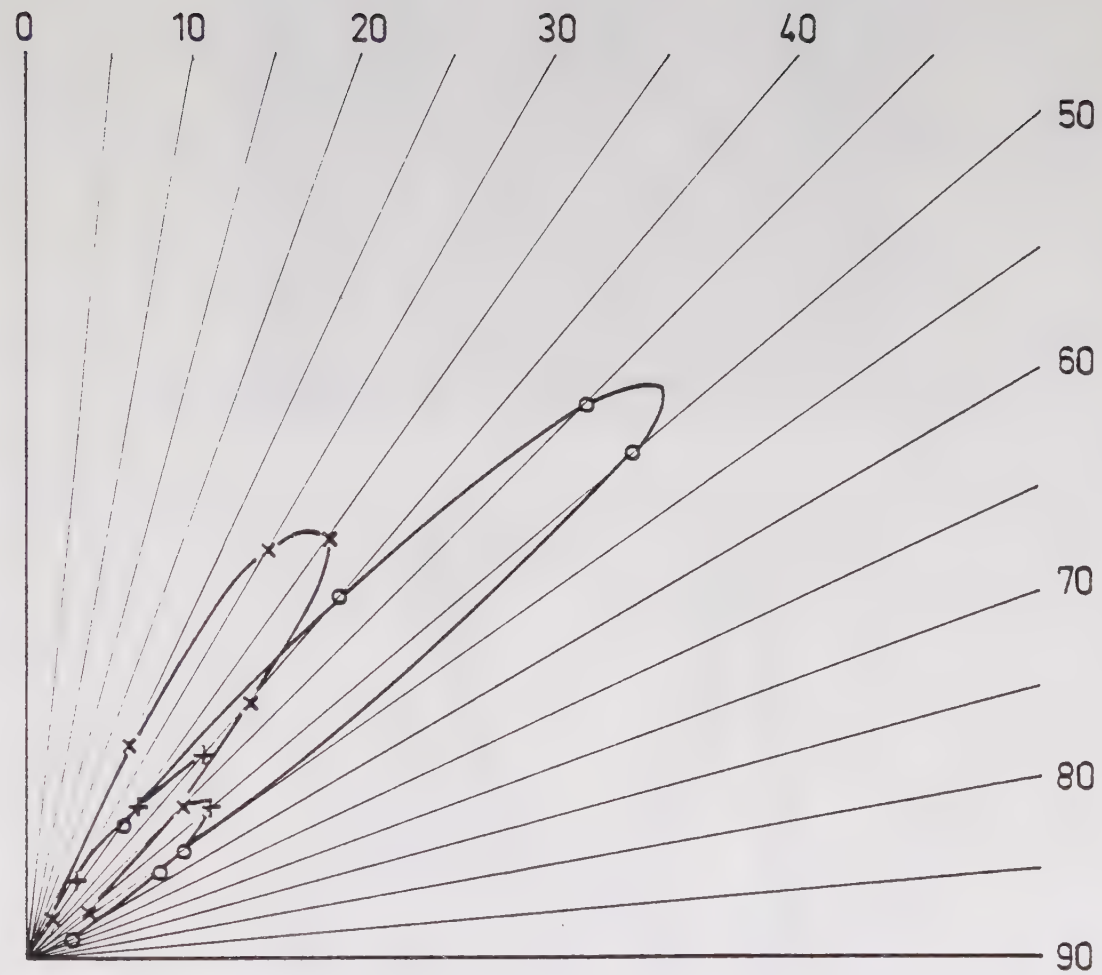

u.ar.b
$\theta_i = 35°$
u.ar.b
$\theta_i = 45°$
u.ar.b
$\theta_i = 55°$
u.ar.b
$\theta_i = 65°$
20
30
40
50
60
70
θ°
He
θ_i
θ
ē

Fig. 40



o $\theta i = 35°$ × $\theta i = 45°$ + $\theta i = 55°$ • $\theta i = 65°$

Fig. 41

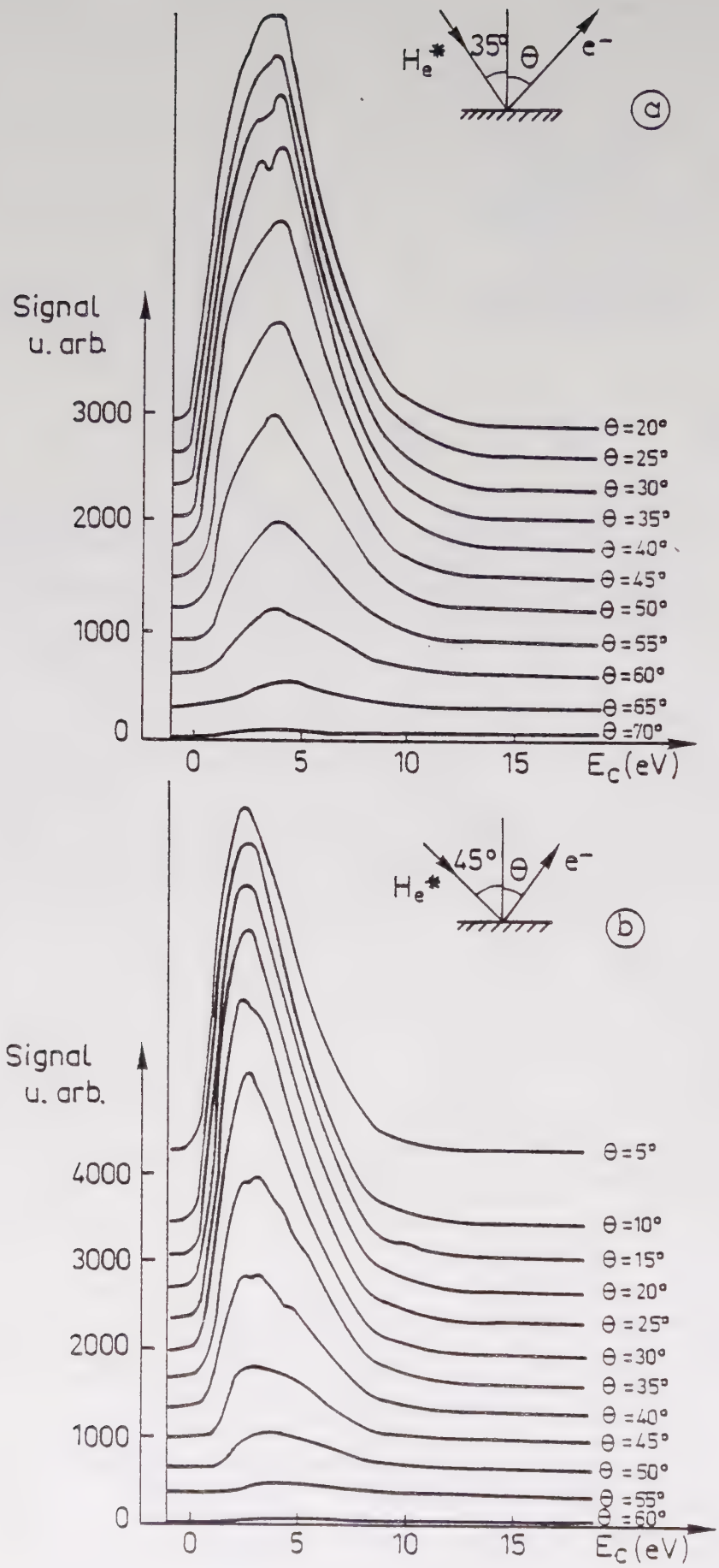

H_e^*
35°
θ
e^-
a
Signal
u. arb.
3000
2000
1000
0
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
θ=65°
θ=70°
0
5
10
15
E_c(eV)
H_e^*
45°
θ
e^-
b
Signal
u. arb.
4000
3000
2000
1000
0
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
θ=55°
θ=60°
0
5
10
15
E_c(eV)

Fig. 42

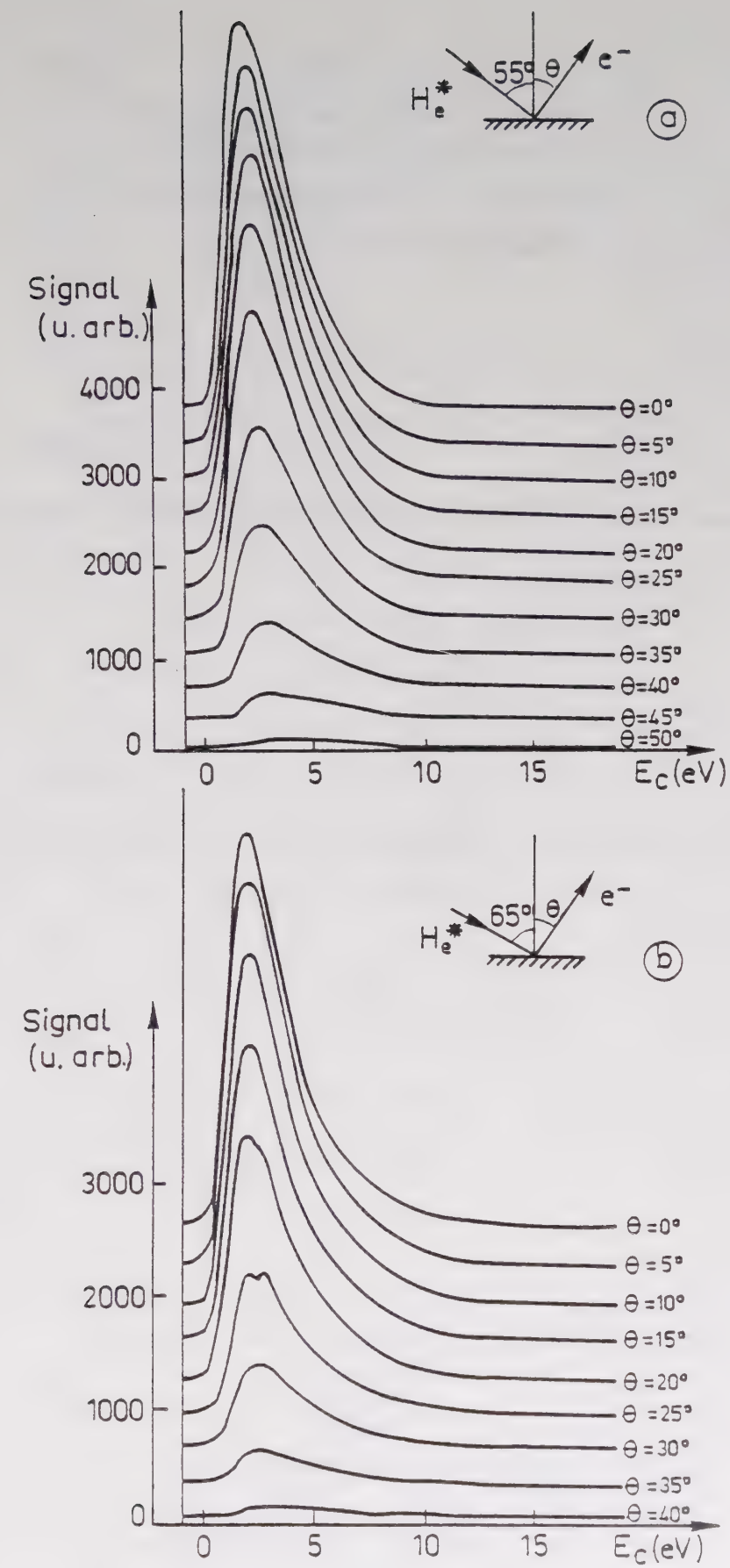

55°
θ
e⁻
H*e
a
Signal
(u. arb.)
4000
3000
2000
1000
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
θ=45°
θ=50°
0
5
10
15
Ec(eV)
65°
θ
e⁻
H*e
b
Signal
(u. arb.)
3000
2000
1000
0
θ=0°
θ=5°
θ=10°
θ=15°
θ=20°
θ=25°
θ=30°
θ=35°
θ=40°
0
5
10
15
Ec(eV)

Fig. 43

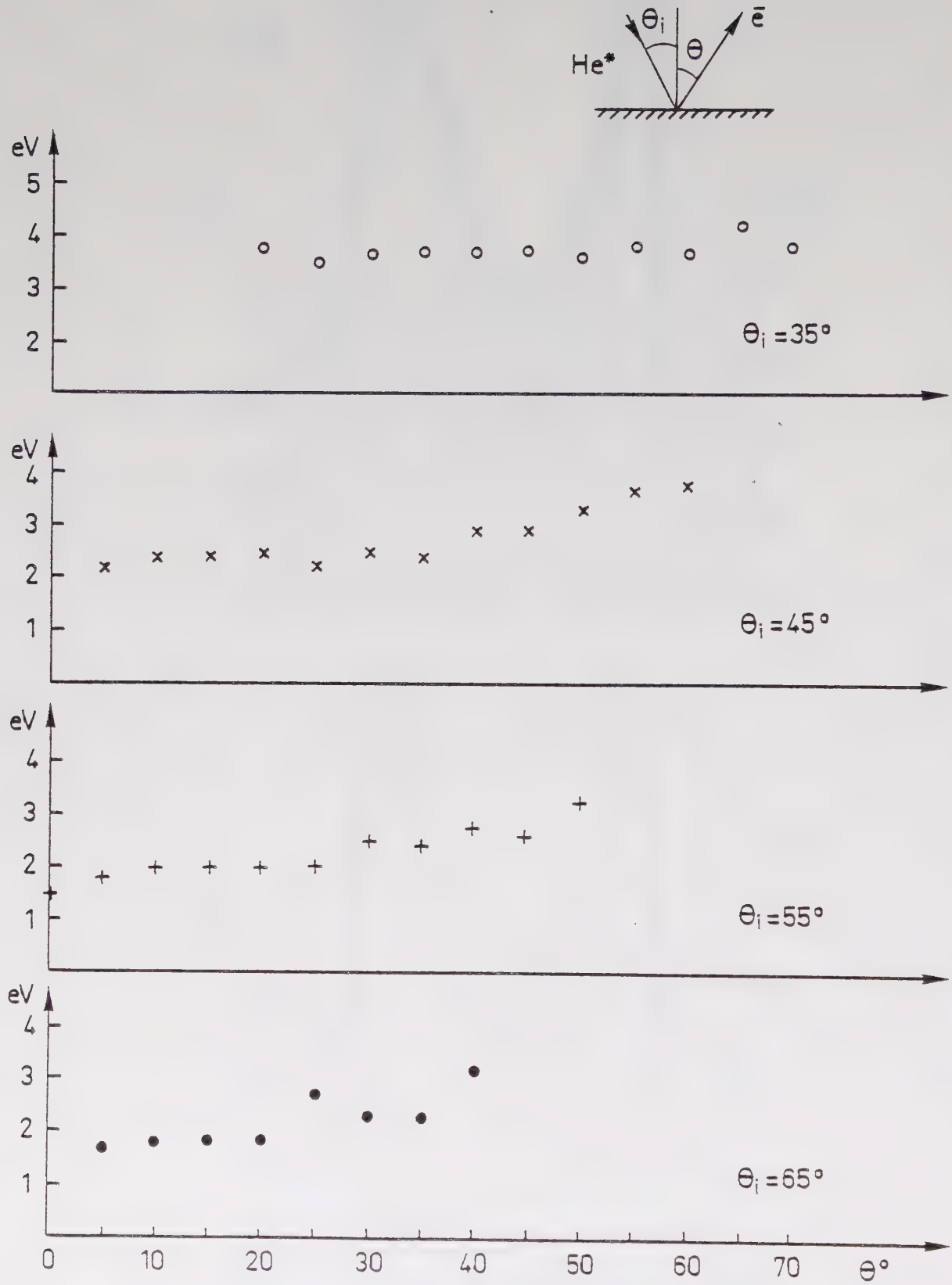

θ_i
$\bar{e}$
θ
He^*
eV
5
4
3
2
$\theta_i = 35°$
eV
4
3
2
1
$\theta_i = 45°$
eV
4
3
2
1
$\theta_i = 55°$
eV
4
3
2
1
$\theta_i = 65°$
0
10
20
30
40
50
60
70
$\theta°$

Fig. 44

Figures 45 et 46 : représentation semi-logarithmique
pas par canal : 0,230 eV
spectres inversés par rapport aux spectres représentés linéairement, et repérés à partir du niveau de Fermi pris comme zéro d'énergie.

Figure 45 : - $O_2(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)
Spectres de métaémission intégrés en angle

la sommation des spectres ARMDS est la suivante :

θ = 20° à 65° (inclus) pour θ_i = 35°
θ = 5° à 55° (inclus) pour θ_i = 45°
θ = 0° à 45° (inclus) pour θ_i = 55°
θ = 0° à 40° (inclus) pour θ_i = 65°

Figure 46 : - $CO(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)
Spectres de métaémission intégrés en angle

la sommation des spectres ARMDS est la suivante :

θ = 20° à 45° (inclus) pour θ_i = 35°
θ = 5° à 30° (inclus) pour θ_i = 45°
θ = 0° à 25° (inclus) pour θ_i = 55°
θ = 0° à 25° (inclus) pour θ_i = 65°

Figure 47 : - $O_2(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)
Lobes de métaémission correspondants à E_c = 1,5 eV

Figure 48 : - $O_2(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)
Lobes de métaémission correspondants à E_c = 3,5 eV

Figure 49 : - $CO(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)
Lobes de métaémission correspondants à E_c = 3,5 eV

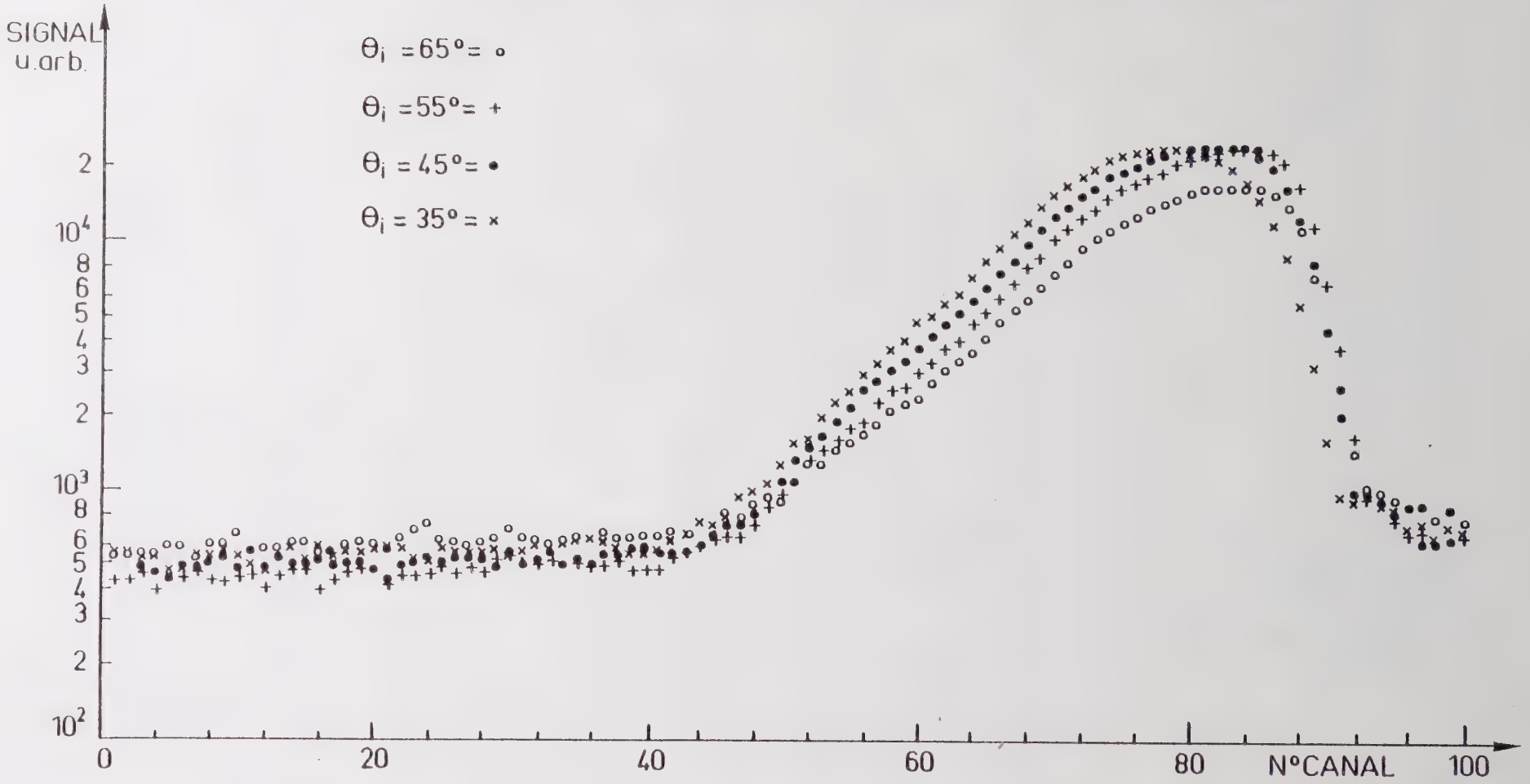

SIGNAL
u.arb.
θ_i =65°= o
θ_i =55°= +
θ_i =45°= •
θ_i = 35°= ×
10^4
8
6
5
4
3
2
10^3
8
6
5
4
3
2
10^2
0
20
40
60
80
N°CANAL
100

Fig.45

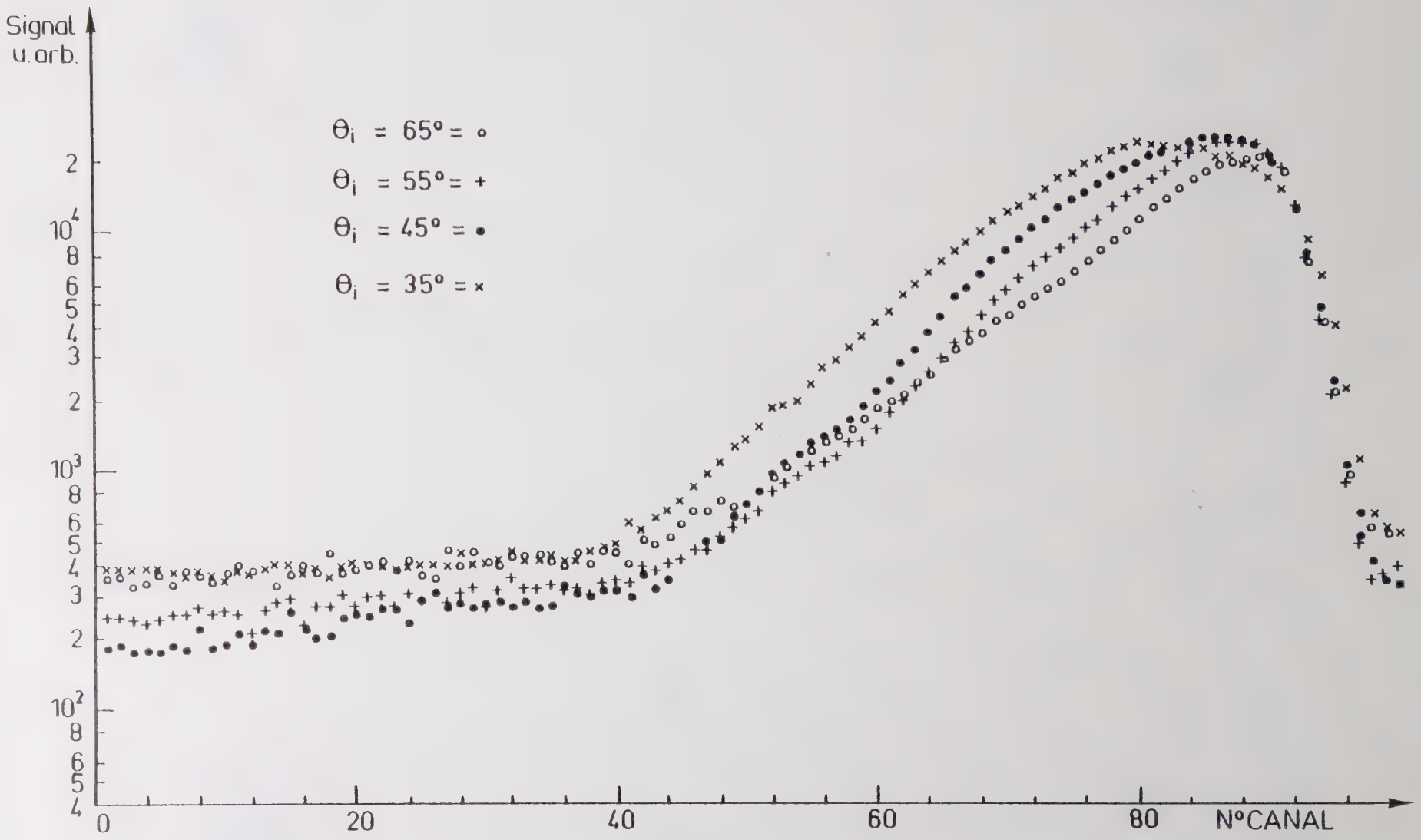

Signal
u.arb.
θ_i = 65° = o
θ_i = 55° = +
θ_i = 45° = •
θ_i = 35° = ×
10^4
10^3
10^2
0
20
40
60
80
N°CANAL

Fig. 46

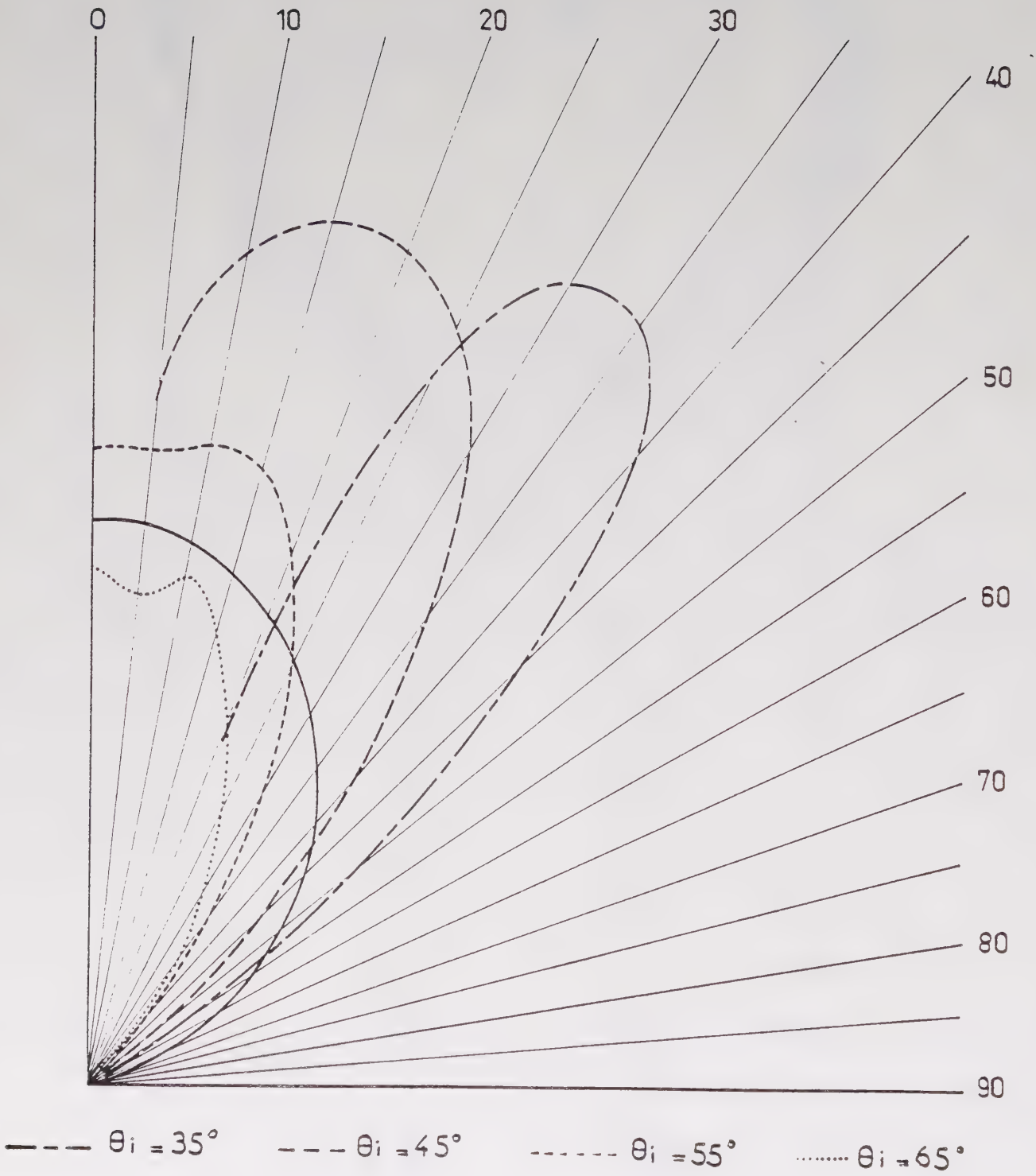


Fig. 47

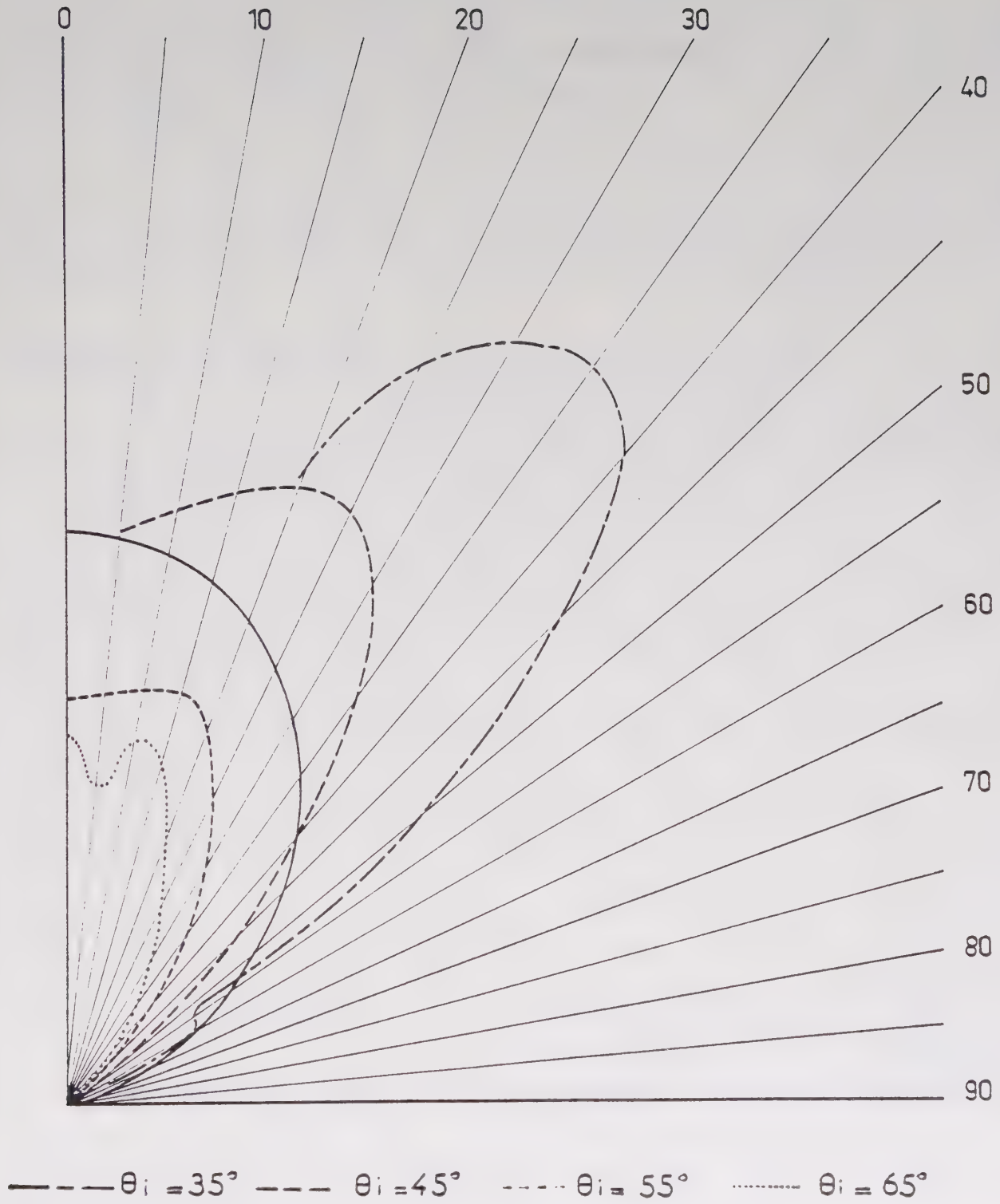
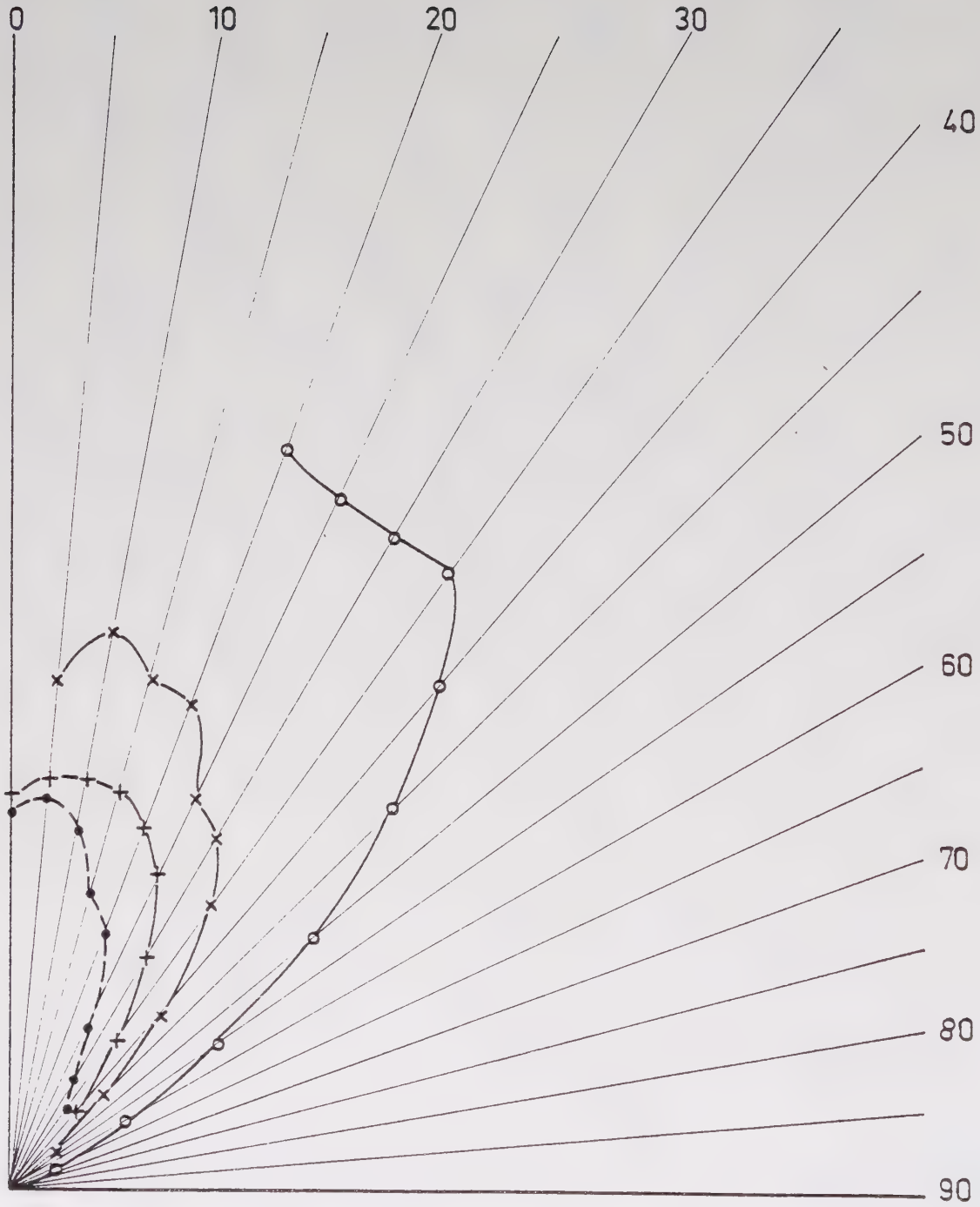


Fig. 48



○ $\theta_i = 35°$ × $\theta_i = 45°$ + $\theta_i = 55°$ • $\theta_i = 65°$

Fig. 49

Figures 50 à 58 (inclus) : $O_2(10^{-7}$ Torr) sur Mo(110)

Figure 50 : ⓐ spectre ARMDS pour $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ (représentation identique à celle des figures 45 et 46).

Les points représentent les points expérimentaux, et le trait continu, l'ajustement mathématique correspondant.

ⓑ lissage de ce spectre

Les points représentent les points expérimentaux, et le trait continu, le spectre obtenu après lissage par le sous-programme DMLWI.

Figures 51 à 57 (inclus) : représentation linéaire
pas par canal : 0,230 eV
l'abscisse représente l'énergie potentielle ; le niveau de Fermi correspond à l'énergie nulle (canal 0).

Figure 51 : Courbes de déconvolution pour $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$

La courbe en gros tirets est celle obtenue par déconvolution du spectre original ;

La courbe en petits tirets est celle obtenue par déconvolution du spectre lissé ;

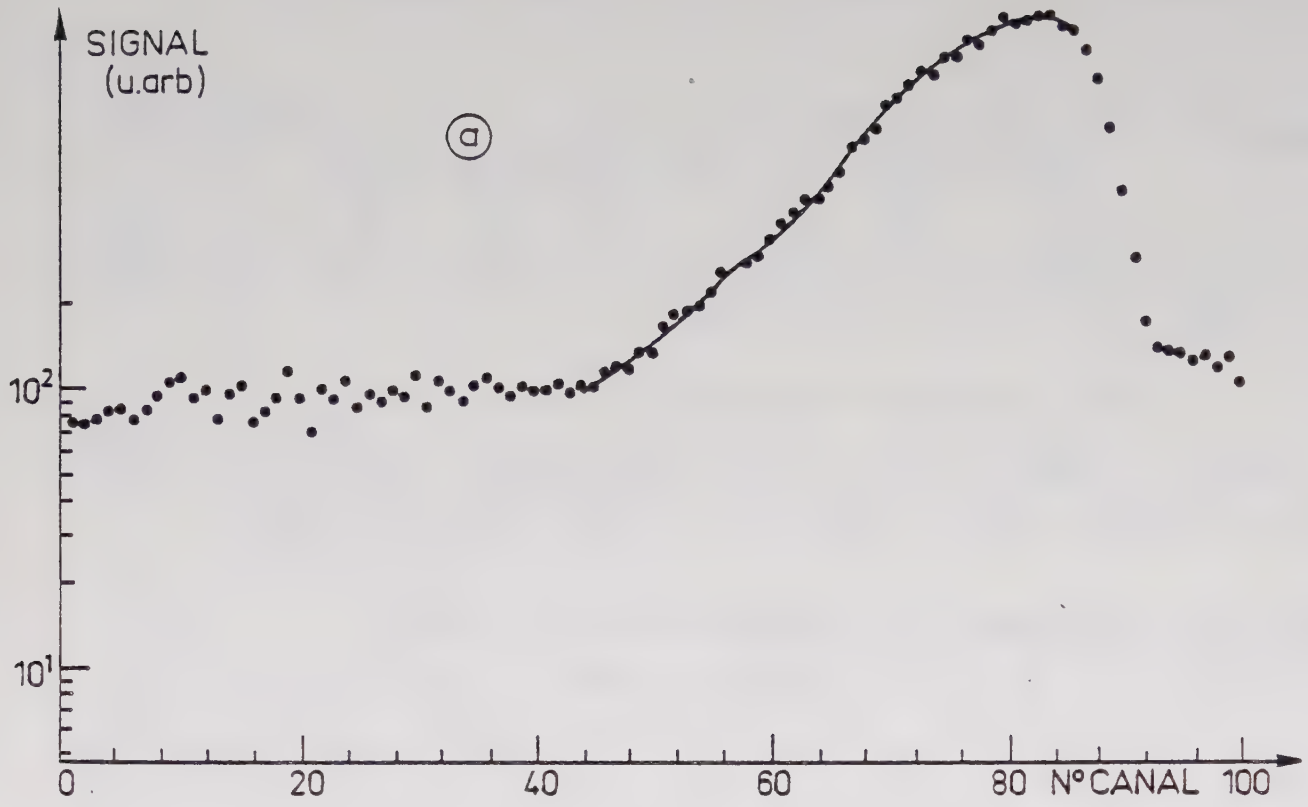
Les 3 autres courbes sont celles obtenues par déconvolution des spectres résultant de trois tirages au hasard sur le spectre lissé.

Figure 52 : Courbes de déconvolution moyennes en fonction de l'intervalle et du nombre de points de jonction K.

ⓐ $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$ — intervalle (3,3) K = 7 ; intervalle (3,4) K = 6

ⓑ $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ — intervalle (3,3) K = 7 ; intervalle (3,4) K = 6

Dans les 4 cas : N = 43 ; IRAND = 777 777 ; 13 tirages au hasard.


SIGNAL
(u.arb)
a
10^2
10^1
0
20
40
60
80
N°CANAL
100

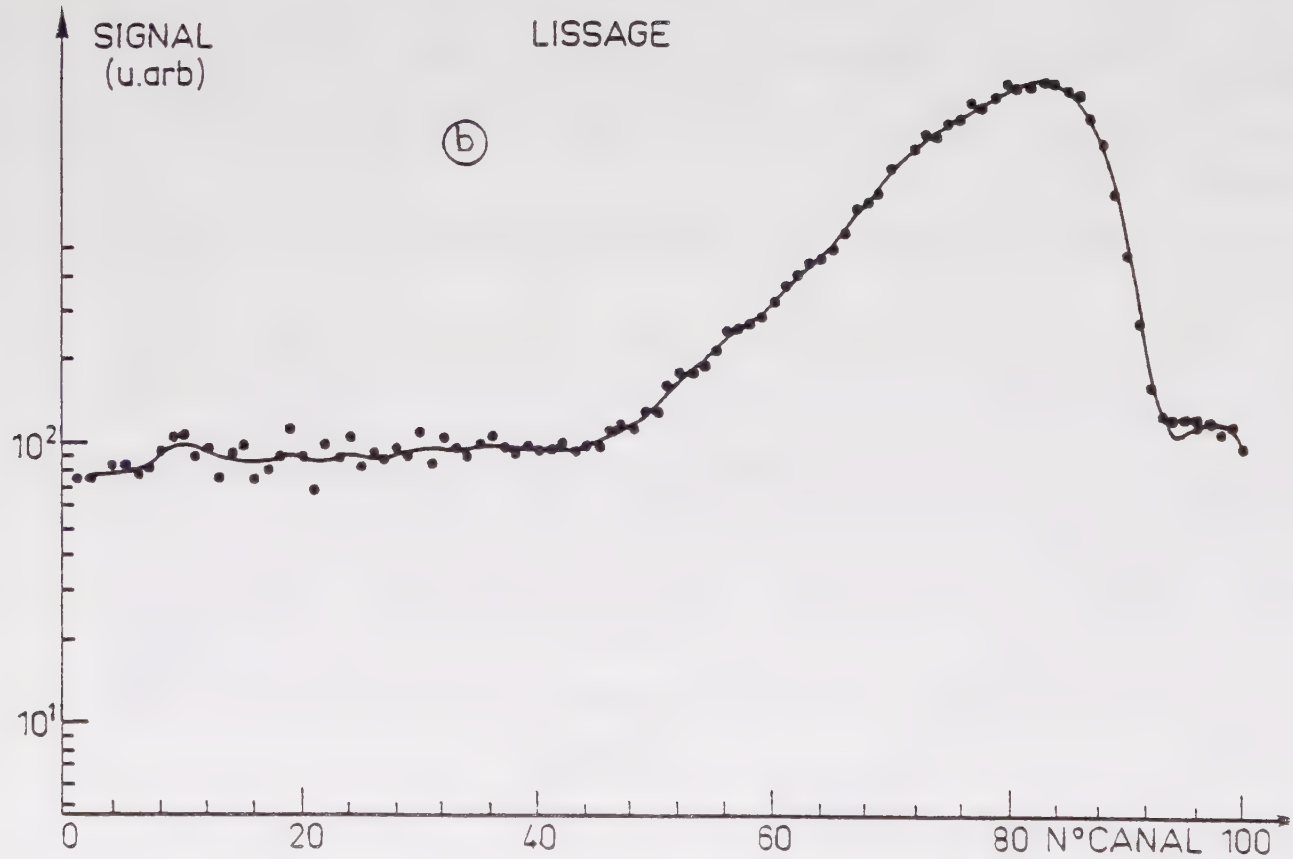

SIGNAL
(u.arb)
LISSAGE
b
10^2
10^1
0
20
40
60
80
N°CANAL
100

Fig. 5 0

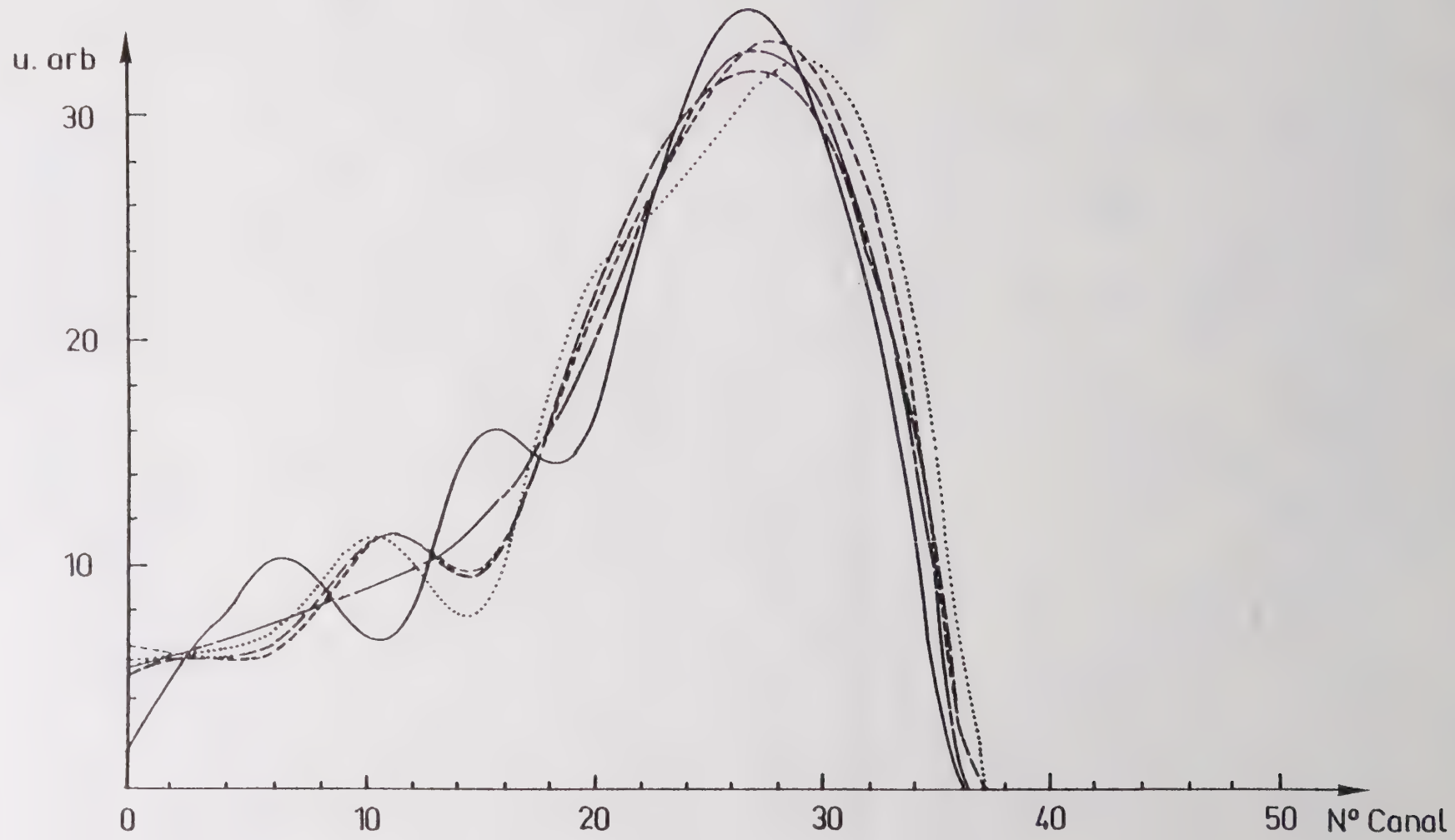


Fig. 5 1

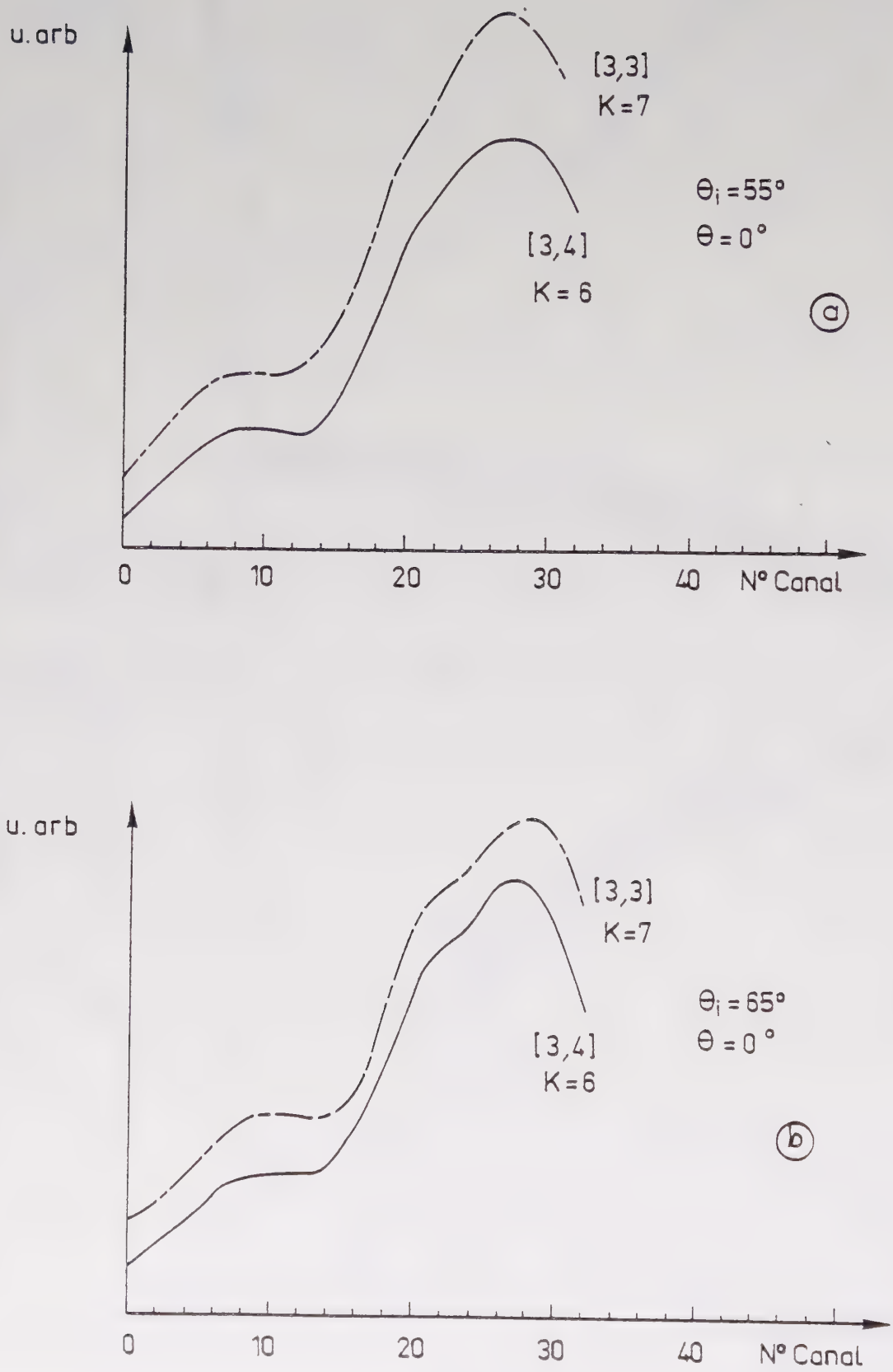

u. arb
[3,3]
K=7
[3,4]
K=6
$\theta_i = 55°$
$\theta = 0°$
a
0
10
20
30
40
N° Canal
u. arb
[3,3]
K=7
[3,4]
K=6
$\theta_i = 65°$
$\theta = 0°$
b
0
10
20
30
40
N° Canal

Fig. 52

Figures 53 à 57 (inclus) - Les courbes en trait continu et en trait discontinu représentent l'enveloppe des courbes de déconvolution des spectres obtenus par tirages au hasard ; la courbe en tirets est la courbe de déconvolution moyenne en résultant. Dans chaque cas, intervalle (3,4) et K = 6.

Figure 53 : ⓐ $\theta_i = 45°$, $\theta = 5°$ N = 42 ; 13 tirages ; IRAND=777 777

ⓑ $\theta_i = 45°$, $\theta = 5°$ N = 42 ; 13 tirages ; IRAND=908 937

Figure 54 : ⓐ $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$ N = 43 ; 13 tirages ; IRAND=777 777

ⓑ $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$ N = 44 ; 13 tirages ; IRAND=908 937

Figure 55 : ⓐ $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ N = 43 ; 13 tirages ; IRAND=777 777

ⓑ $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ N = 43 ; 13 tirages ; IRAND=908 937

Figures 56 et 57 - Déconvolution des spectres de métaémission intégrés en angle (voir figure 45); dans ce cas : 10 tirages au hasard et IRAND = 777 777

Figure 56 : ⓐ $\theta_i = 35°$ N = 43

ⓑ $\theta_i = 45°$ N = 44

Figure 57 : ⓐ $\theta_i = 55°$ N = 43

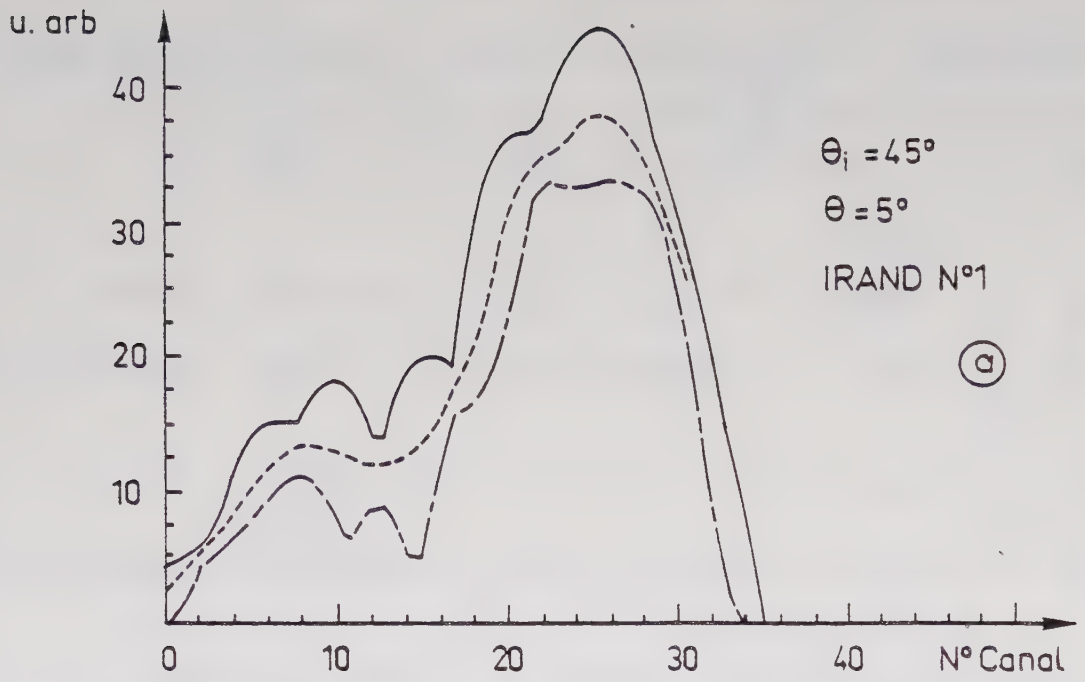
ⓑ $\theta_i = 65°$ N = 43

Figure 58 : - Décomposition à énergie fixe des spectres ARUPS obtenus après soustraction du fond continu.

ⓐ $\theta_i = 45°$, $\theta = 5°$

ⓑ $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$

ⓒ $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$


u. arb
40
30
20
10
0
10
20
30
40
N° Canal
θ_i = 45°
θ = 5°
IRAND N°1
a

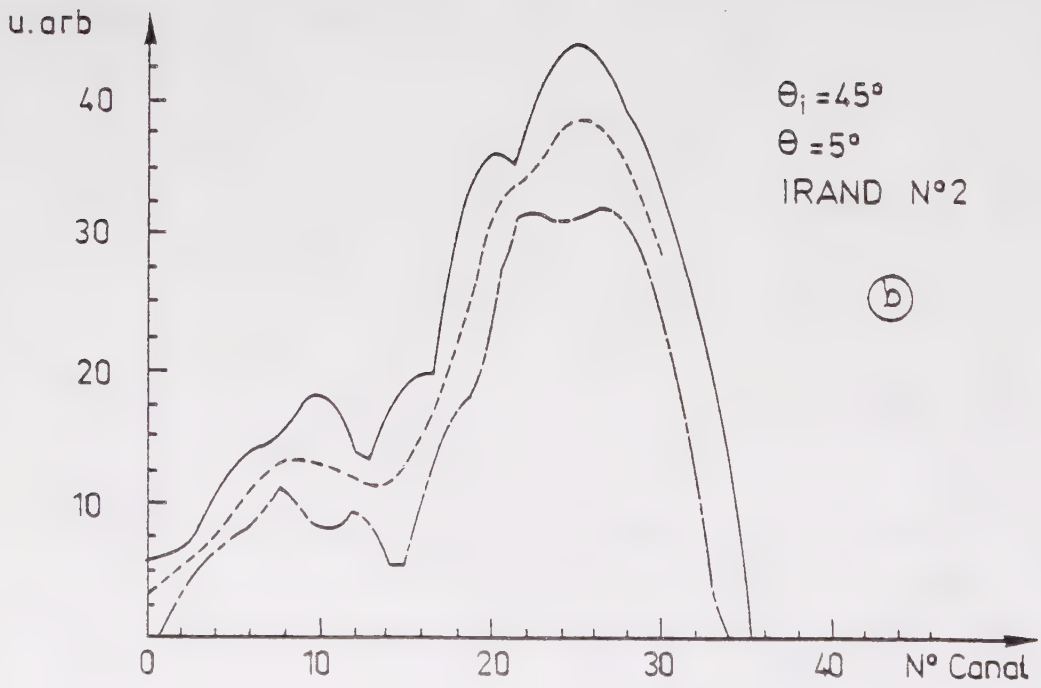
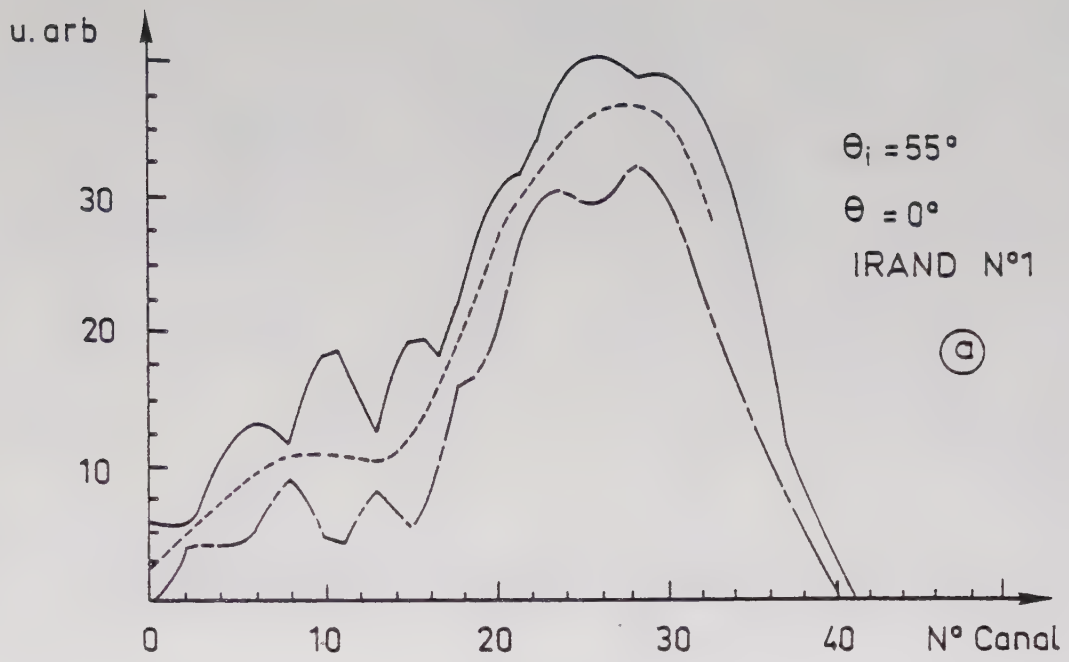

u. arb
40
30
20
10
0
10
20
30
40
N° Canal
θ_i = 45°
θ = 5°
IRAND N°2
b

Fig. 53


u.arb
30
20
10
0
10
20
30
40
N° Canal
θi = 55°
θ = 0°
IRAND N°1
a

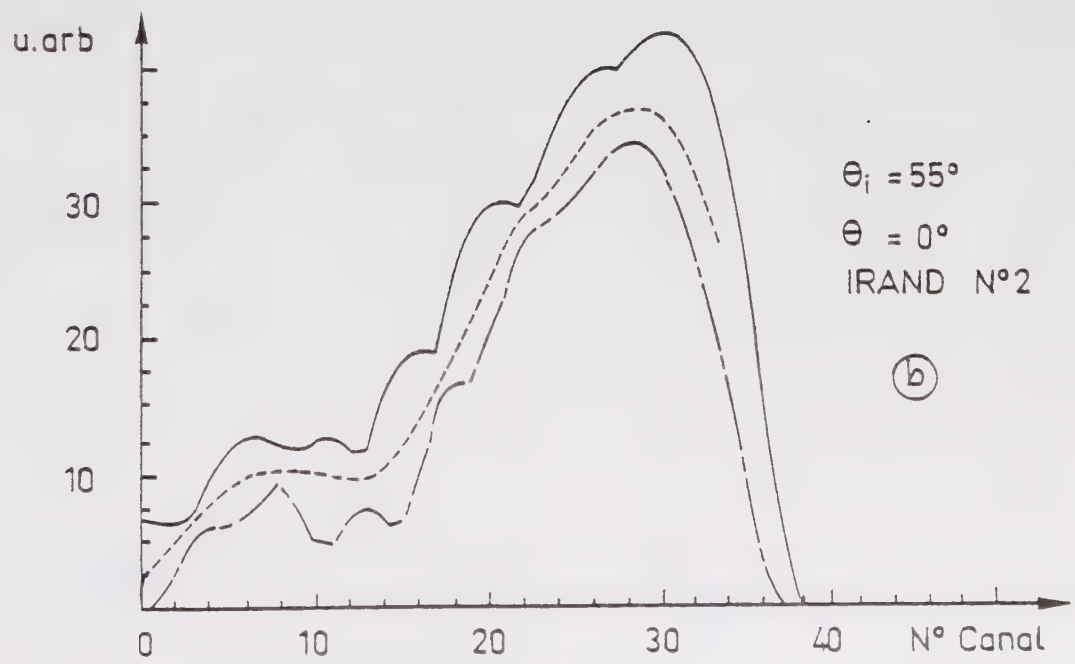
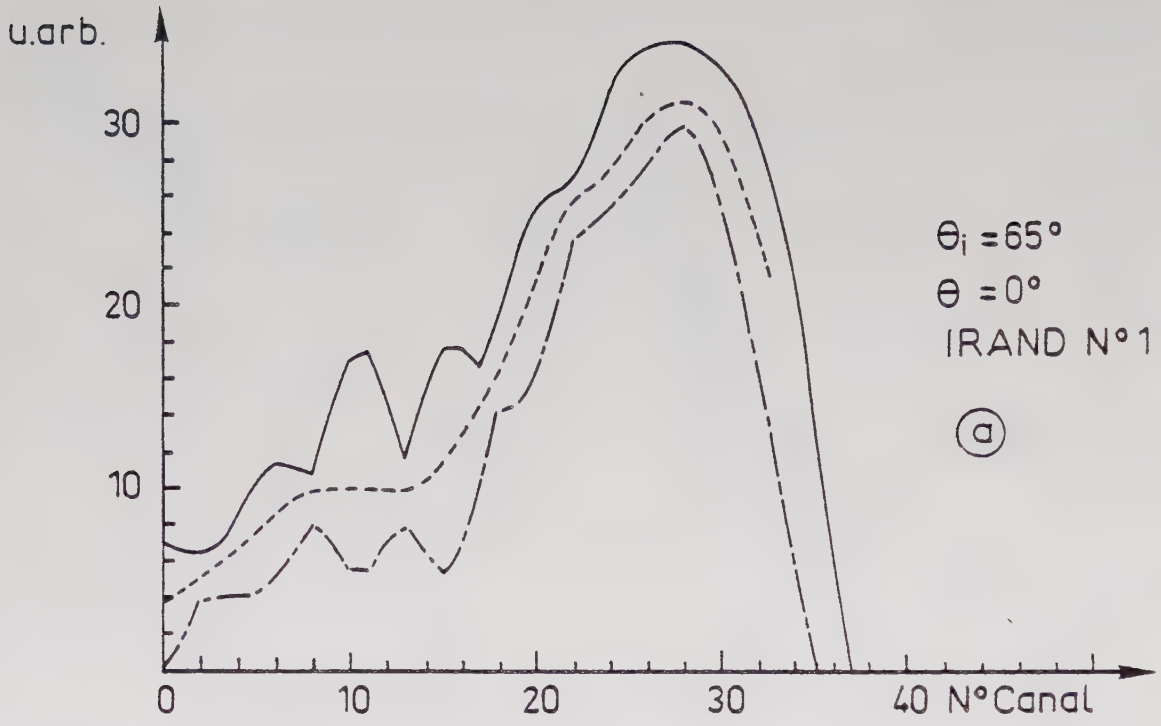

u.arb
30
20
10
0
10
20
30
40
N° Canal
θi = 55°
θ = 0°
IRAND N°2
b

Fig. 54


u.arb.
30
20
10
0
10
20
30
40 N°Canal
θi = 65°
θ = 0°
IRAND N°1
a

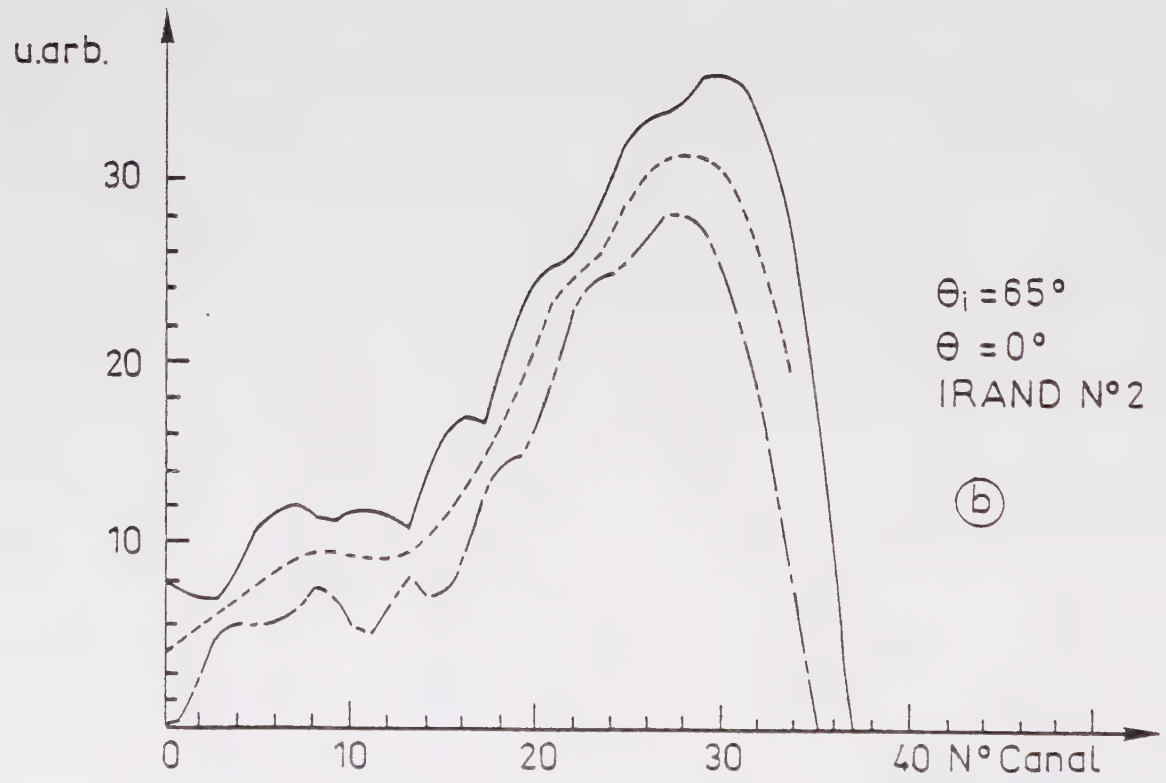

u.arb.
30
20
10
0
10
20
30
40 N°Canal
θi = 65°
θ = 0°
IRAND N°2
b

Fig. 55

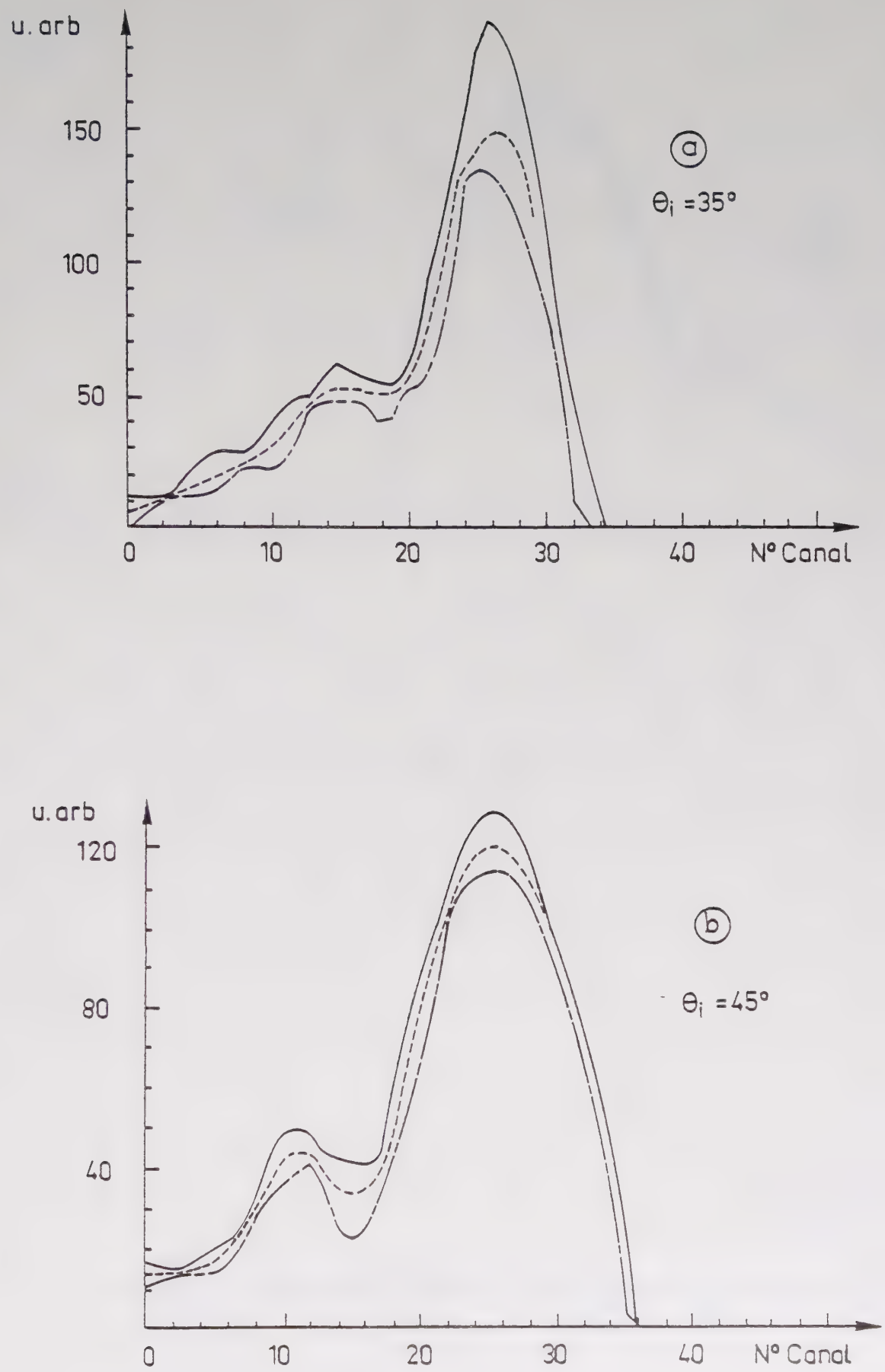
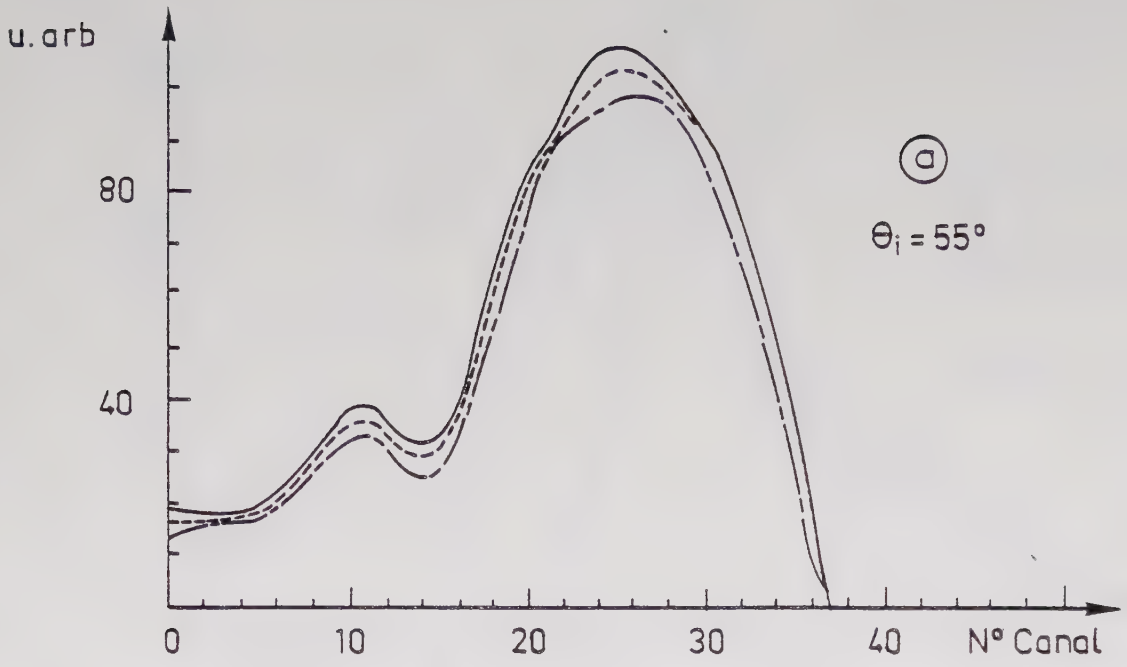

u.arb
150
100
50
0
10
20
30
40
N° Canal
a
θi =35°
u.arb
120
80
40
0
10
20
30
40
N° Canal
b
θi =45°

Fig. 56


u.arb
80
40
0
10
20
30
40
N° Canal
a
$\theta_i = 55°$

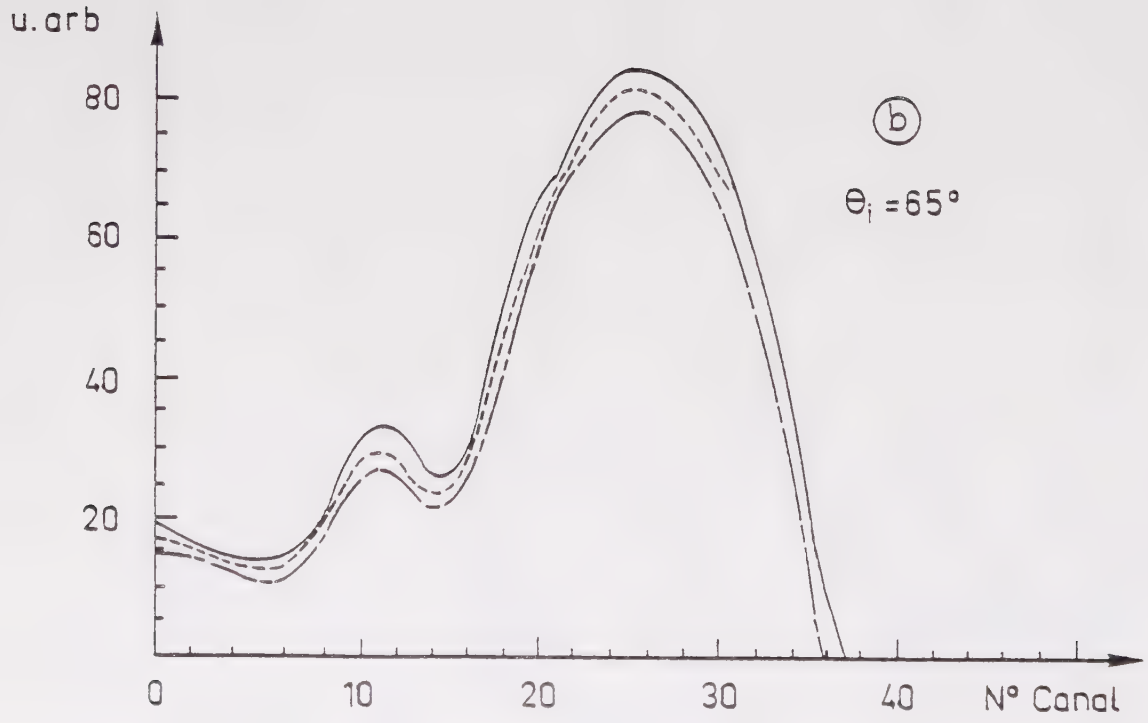

u.arb
80
60
40
20
0
10
20
30
40
N° Canal
b
$\theta_i = 65°$

Fig. 57

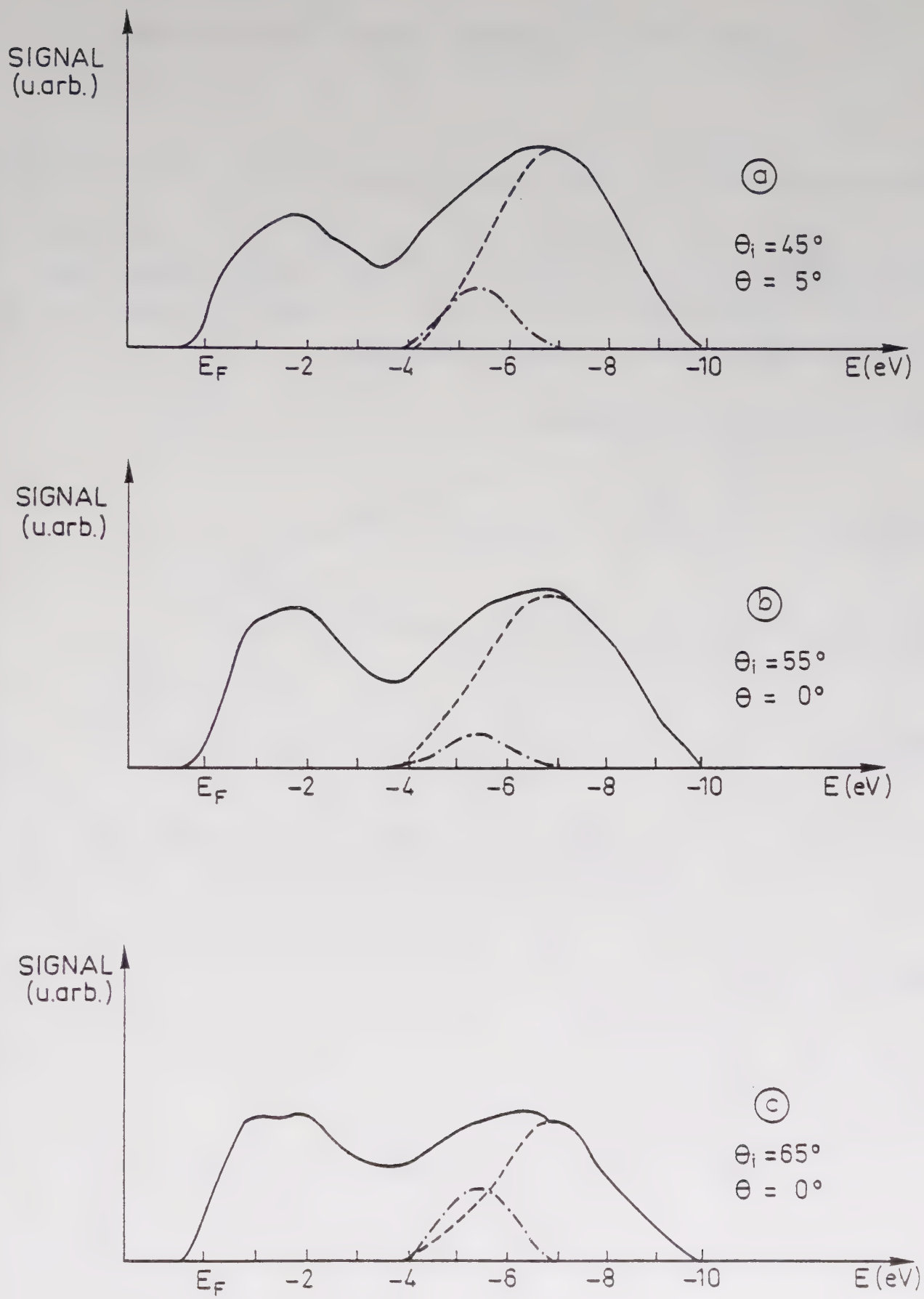

SIGNAL
(u.arb.)
a
$\theta_i = 45°$
$\theta = 5°$
E_F
-2
-4
-6
-8
-10
E(eV)
SIGNAL
(u.arb.)
b
$\theta_i = 55°$
$\theta = 0°$
E_F
-2
-4
-6
-8
-10
E (eV)
SIGNAL
(u.arb.)
c
$\theta_i = 65°$
$\theta = 0°$
E_F
-2
-4
-6
-8
-10
E (eV)

Fig. 58

Figures 59 à 63 (inclus) : CO(10^{-7} Torr) sur Mo(110)

- la représentation est identique à celle des figures 51 à 57 (inclus)

- les courbes en trait continu et en trait discontinu représentent l'enveloppe des courbes de déconvolution des spectres obtenus par 10 tirages au hasard et IRAND = 777 777 ; la courbe en tirets est la courbe de déconvolution moyenne en résultant.

- dans chaque cas l'intervalle est (3,4).

Figure 59 : - $\theta_i = 45°$, $\theta = 5°$ N = 49 ; K = 6

Figure 60 : - $\theta_i = 55°$, $\theta = 0°$ N = 51 ; K = 7

Figure 61 : - $\theta_i = 65°$, $\theta = 0°$ N = 50 ; K = 6

Figures 62 et 63 : Déconvolution des spectres de métaémission intégrés en angle (voir figure 46).

Figure 62 : - ⓐ $\theta_i = 35°$ N = 53 ; K = 7

- ⓑ $\theta_i = 45°$ N = 45 ; K = 6

Figure 63 : - ⓐ $\theta_i = 55°$ N = 52 ; K = 7

- ⓑ $\theta_i = 65°$ N = 51 ; K = 7

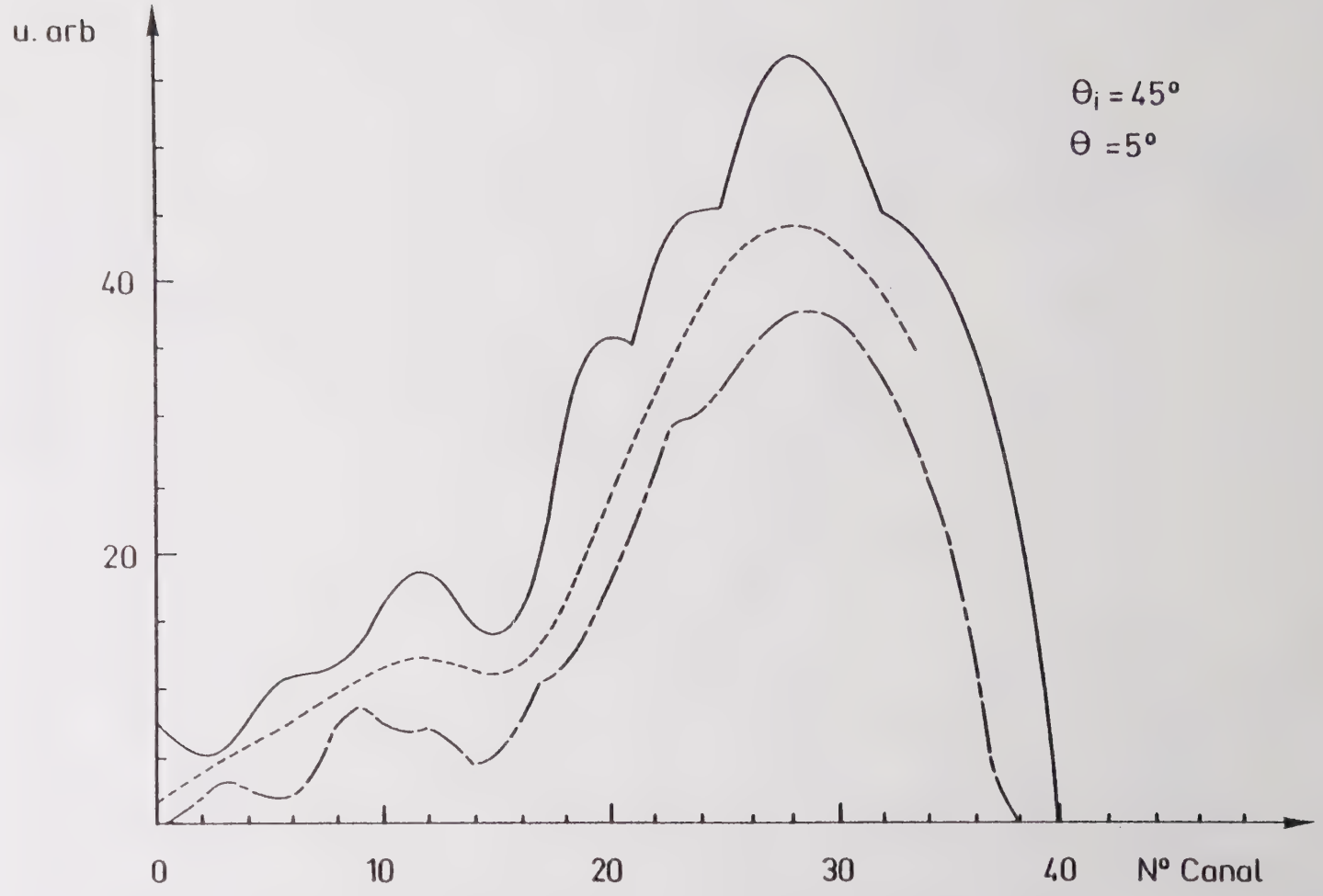


Fig. 59

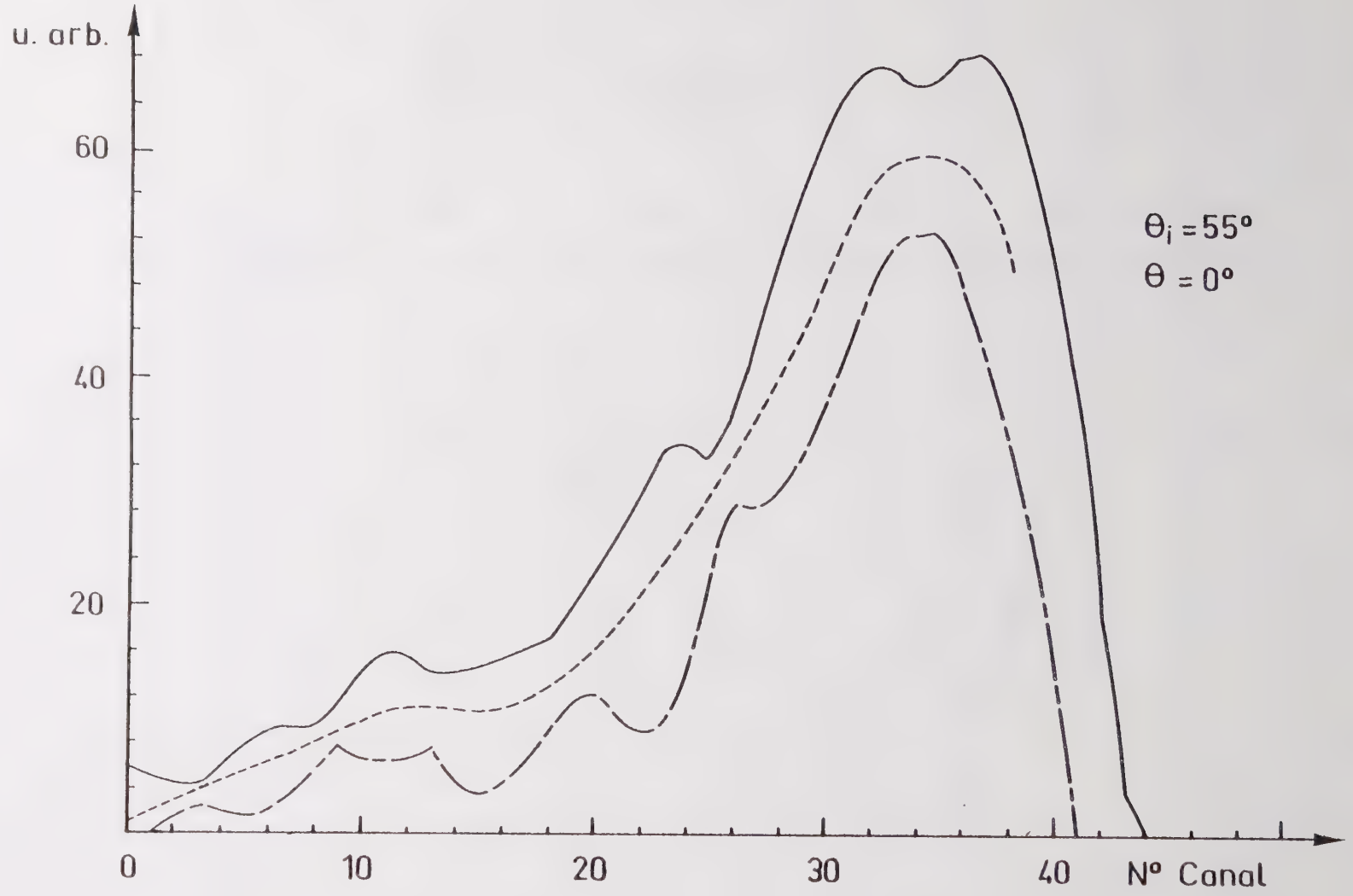


Fig. 60

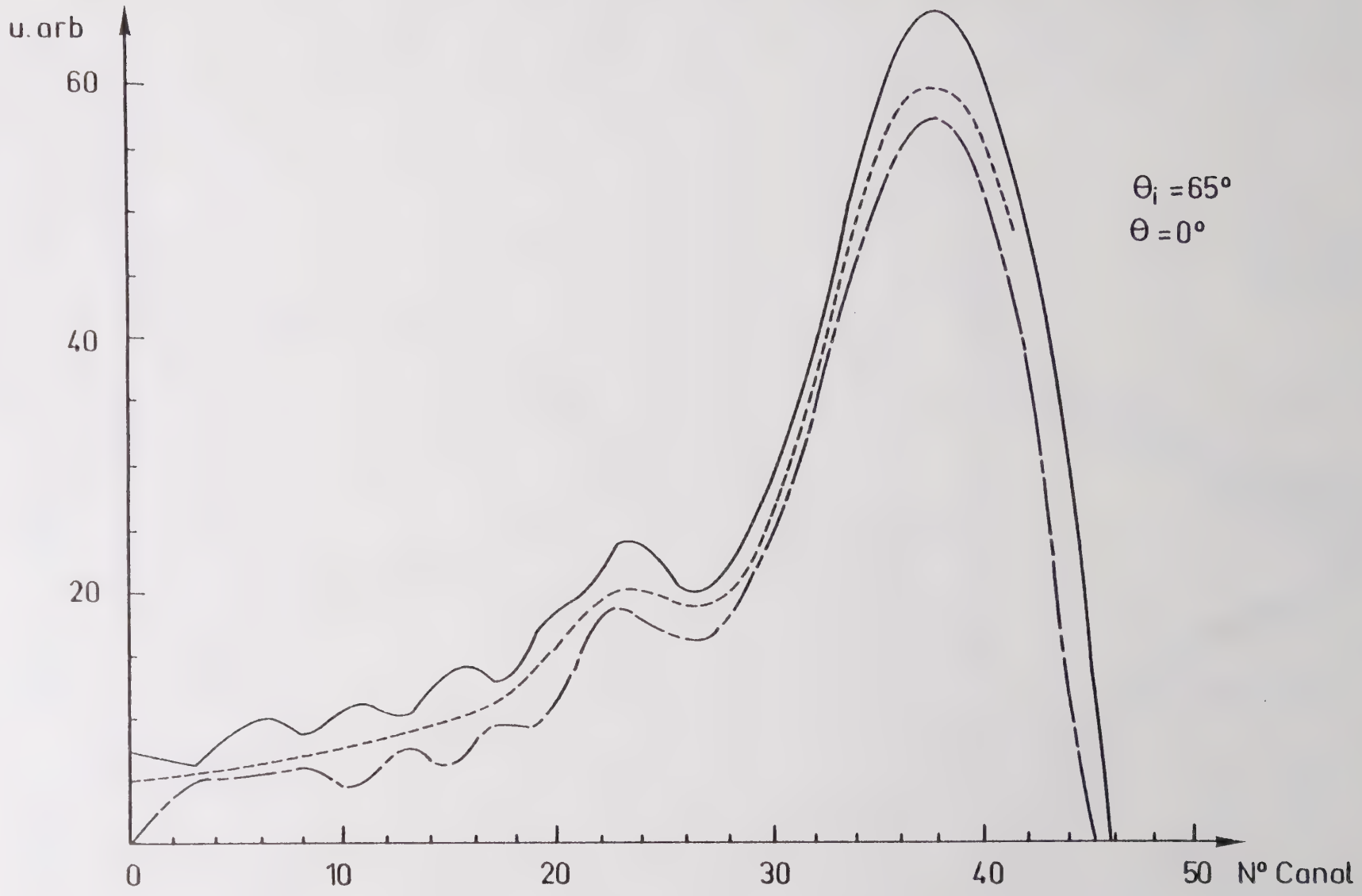
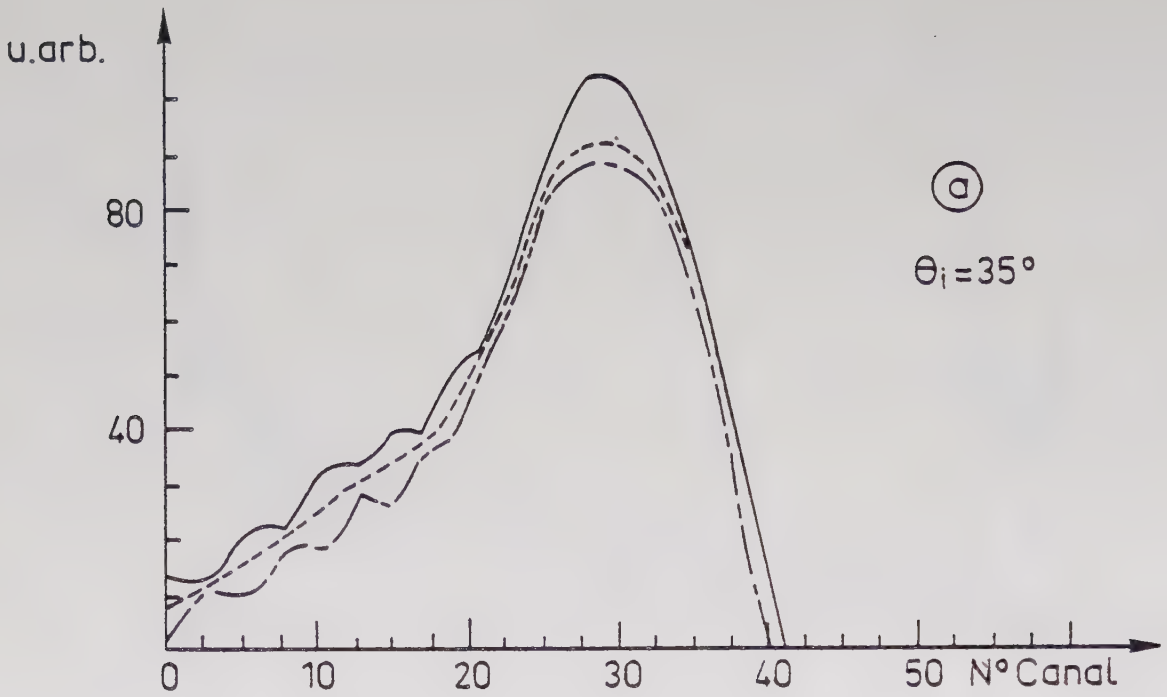


Fig. 61


u.arb.
80
40
0
10
20
30
40
50
N°Canal
a
$\theta_i = 35°$

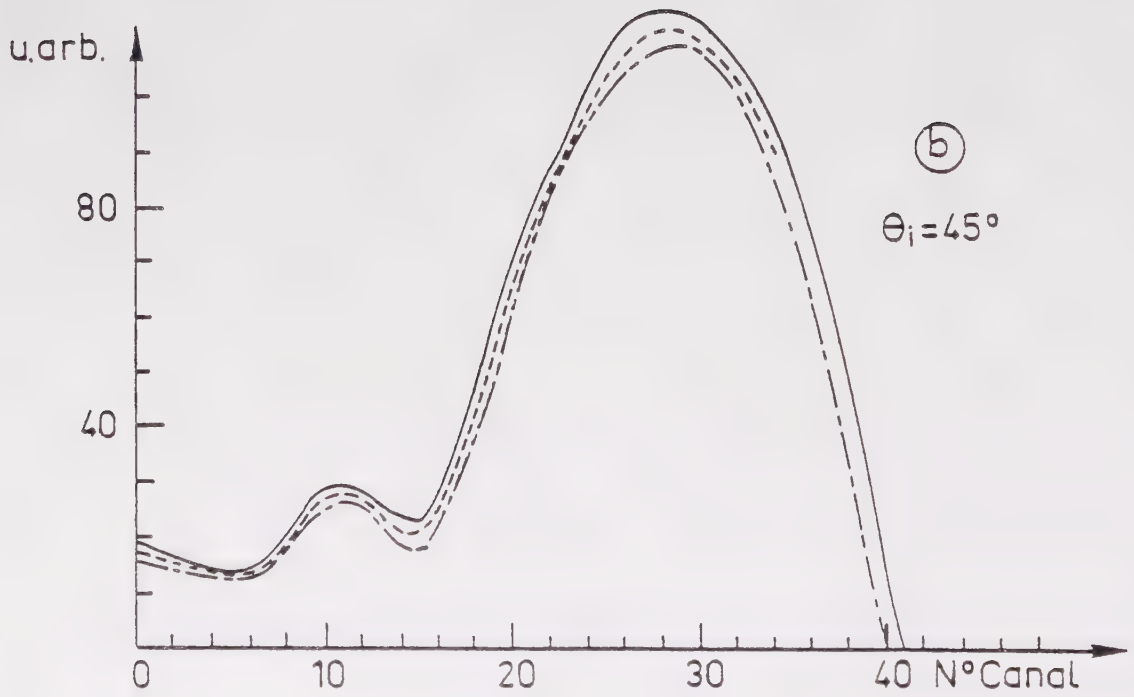
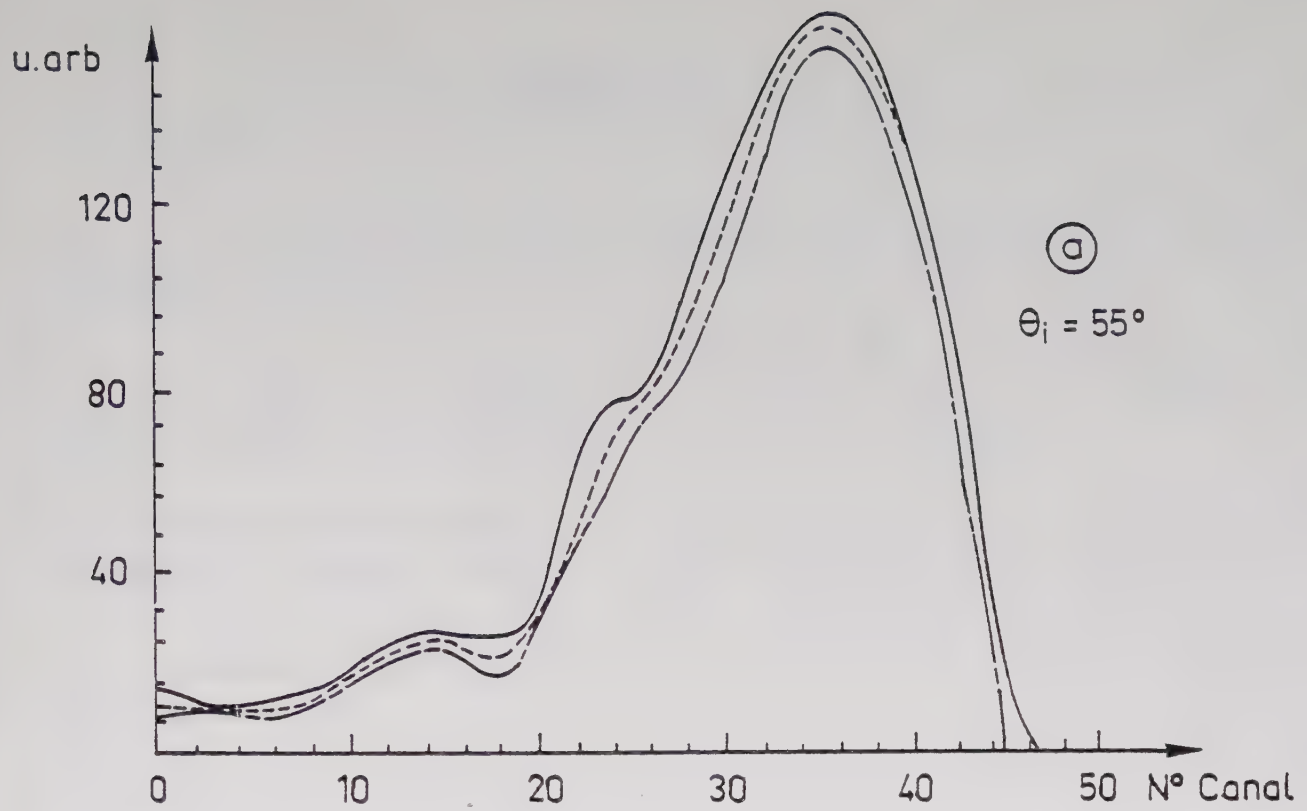

u.arb.
80
40
0
10
20
30
40
N°Canal
b
$\theta_i = 45°$

Fig. 62


u.arb
120
80
40
0
10
20
30
40
50
N° Canal
a
θ_i = 55°

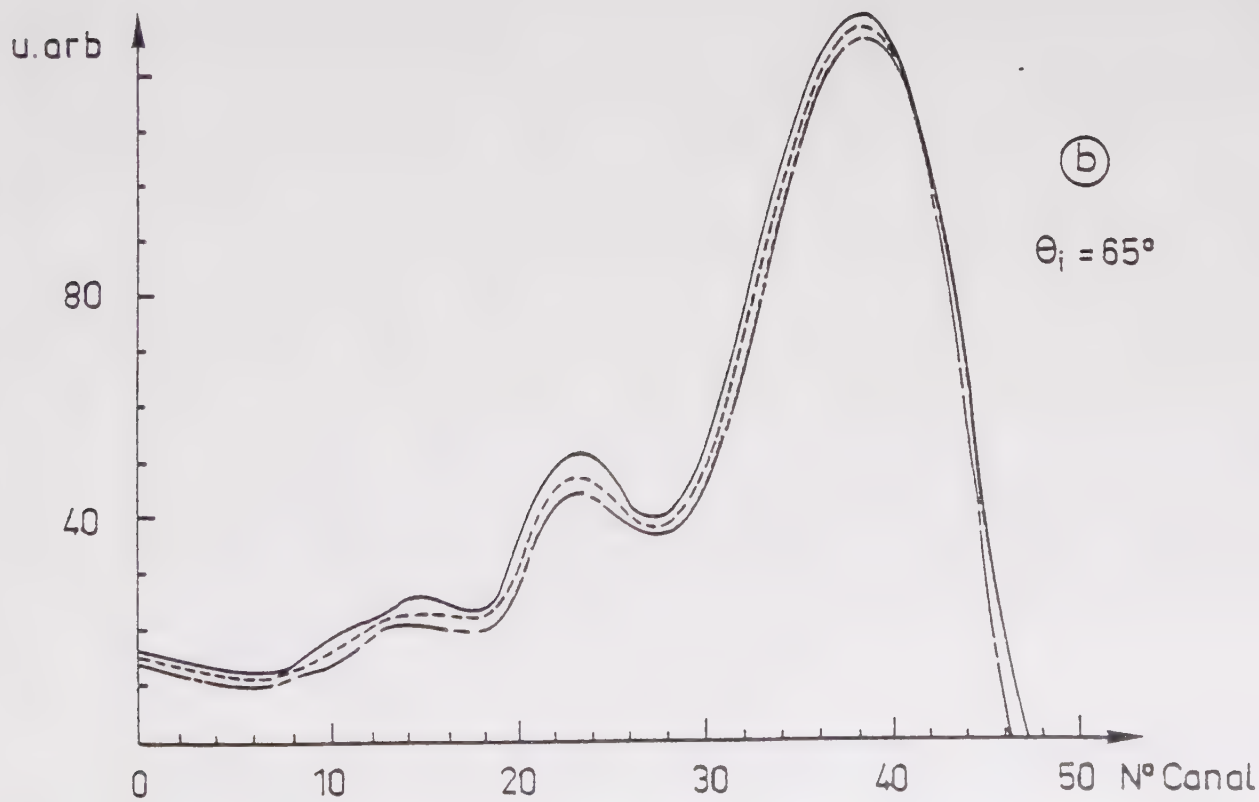

u.arb
80
40
0
10
20
30
40
50
N° Canal
b
θ_i = 65°

Fig. 63

VI - DISCUSSION

La discussion des résultats a déjà été amorcée lors des chapitres précédents.

Nous nous proposons dans ce chapitre de l'approfondir en insistant particulièrement sur les points suivants :

- la validité du processus RI+AN pour le couple He* - Mo(110) à la fois pour la surface propre et pour la surface couverte d'adsorbats.

- les niveaux électroniques de la surface de Mo(110) saturée en oxygène.

- le mécanisme de la liaison CO - Mo(110).

VI - 1) Validité du processus RI+AN pour le couple He* - Mo(110)

Le cas de la surface propre est relativement simple à étudier ; le processus de désexcitation du métastable est en effet essentiellement régi par la comparaison entre la valeur du travail de sortie ϕ du métal et celle de la différence $E_i'(s) - E'_*(s)$ de l'atome métastable.

D'après les valeurs publiées dans la littérature pour He* et Mo(110) nous sommes dans le cas où ϕ est supérieur à $E_i'(s) - E'_*(s)$; la transition résonnante par Effet Tunnel de l'électron excité suivie de la neutralisation Auger de l'ion formé est donc possible.

Les résultats expérimentaux confirment cette prévision théorique : les spectres ARMDS obtenus sur Mo(110) propre (chapitre IV) sont en très bon accord avec ceux publiés par HAGSTRUM (31) pour des ions lents d'hélium.

Comme l'avaient suggéré de précédentes expériences (49,50), le processus résonnant à deux électrons est donc, dans le cas du molybdène(110) propre, le seul valable.

La situation est plus compliquée, nous l'avons vu, lorsque le métal est couvert de gaz adsorbés ; l'atome métastable ne peut en effet s'approcher de la surface métallique et il y a possibilité de compétition entre les deux mécanismes RI+AN et AD :

- soit l'électron excité passe par Effet Tunnel à travers la couche adsorbée, et nous avons le processus RI+AN.

- soit le métastable ne "voit" que la couche adsorbée et nous avons le processus AD.

Cette compétition est régie, d'après HAGSTRUM (81), par le recouvrement des fonctions d'onde à la position de l'atome métastable.

L'examen des résultats caractérisant la surface saturée en oxygène ou en CO nous a en fait montré qu'à la limite de précision des résultats près, la contribution du mécanisme AD est négligeable vis-à-vis du mécanisme RI+AN largement prépondérant.

L'analyse angulaire nous permet donc de démontrer -dans les limites de sensibilité des mesures- la validité du processus RI+AN pour le couple He* - Mo(110), à la fois pour la surface propre et pour la surface couverte d'oxygène ou de CO.

VI - 2) Niveaux électroniques de la surface de Mo(110) saturée en oxygène

Un résultat fondamental se dégage de l'étude entreprise : la nature dissociative de l'adsorption d'oxygène sur le substrat de molybdène(110), et ceci pour des taux d'exposition en gaz les plus variés (de quelques Langmuirs jusqu'à la saturation).

Mise en évidence par l'apparition d'un pic vers -6 eV sous le niveau de Fermi, caractéristique du niveau 2p des atomes d'oxygène adsorbés, cette dissociation est un phénomène observé pour la plupart des métaux de transition (82,64), et en particulier le tungstène(110) (17,71). Seule demeure une certaine controverse à propos de la chimisorption de l'oxygène sur le platine (82,83).

La croissance progressive du pic à -6 eV s'accompagne, dans le cas de W(110), de celle d'une structure vers -2 eV (71,84) dans la région de la bande d. Cette observation, renouvelée pour Mo(110) montre que, même à saturation, la couche d'oxygène adsorbée ne fait pas écran au substrat ; le passage par Effet Tunnel de l'électron excité reste donc possible à travers celle-ci.

Deux explications sont possibles :

- soit la couche d'oxygène n'est pas complète, et il reste des atomes de molybdène dans la couche la plus externe du solide avec ou sans diffusion des atomes d'oxygène dans le réseau du métal.

- soit la couche d'oxygène est complète, et les électrons issus de la bande située près du niveau de Fermi sont le signe d'une extension des fonctions d'onde électroniques du substrat à travers la couche d'oxygène, dans une zone d'énergie correspondant à la bande d de Mo(110).

L'hypothèse, déjà évoquée au chapitre V, d'une éventuelle diffusion de l'oxygène dans le métal pourrait expliquer la présence de l'épaulement à -5 eV sur les courbes obtenues après déconvolution.

En effet, si des atomes d'oxygène sont incorporés dans le réseau du molybdène, il en résulte pour eux une nouvelle configuration par rapport aux atomes de Mo et par conséquent un changement dans la structure électronique ; ceci se traduisant par un décalage du niveau caractéristique, l'épaulement à -5 eV serait en quelque sorte le niveau O_{2p} déplacé sous l'effet de la diffusion.

Cependant, le problème de la diffusion de l'oxygène dans les réseaux métalliques, bien que largement étudié, n'est à l'heure actuelle que partiellement résolu.

Il est reconnu que pour des températures élevées, l'adsorption d'oxygène sur les métaux conduit à leur oxydation, c'est-à-dire une profonde restructuration de la surface. C'est ainsi le cas du nickel (85,86,87) ou du tungstène (110) pour lequel l'existence d'une surface reconstruite n'est envisagée que pour une température égale à 1000 K (88,89,90,91), ce qui est d'ailleurs contesté par NIEHUS et BAUER (92).

C'est de la même façon le cas de Mo(110) (88,93) pour lequel KENNETT et LEE (94) notent la croissance d'un oxyde pour des températures comprises entre 700 et 1000 K.

A température ambiante, la controverse entre les auteurs est des plus vives. BAKER et EASTMAN (71) observent pour W(110) un décalage du pic O_{2p} qu'ils interprètent en termes de reconstruction, en total désaccord avec d'autres auteurs (95,96,97) ; de même ZYKOV et al (14) enregistrent pour Mo(110) une diminution du travail de sortie lors de l'adsorption et l'attribuent à la pénétration d'oxygène dans le réseau, en contradiction avec RIWAN (13).

L'hypothèse, à priori très séduisante, de la diffusion de l'oxygène dans le réseau de Mo(110) à l'ambiante ne se trouve donc ni confirmée, ni infirmée par les résultats antérieurs. La méthode employée ne permettant pas à elle seule de lever le doute, une autre technique utilisée en complément serait souhaitable et permettrait probablement de conclure.

Un résultat est cependant tout à fait sûr : à température ambiante et à saturation, la couche d'oxygène adsorbée n'est pas assez épaisse pour faire totalement écran au substrat de molybdène(110).

VI - 3) Mécanisme de la liaison CO-Mo(110)

L'adsorption à saturation de CO sur Mo(110) se révèle très différente de celle de l'oxygène. De nature dissociative dans un premier stade, elle se poursuit en effet sous forme moléculaire par intervention des orbitales 5σ et 1π .

Il est possible de fournir une description assez précise du mécanisme de la liaison CO-Mo(110).

Cette description nécessite en premier lieu une interprétation de la structure centrée vers -2,5 eV sur les courbes obtenues après déconvolution. De par sa position en énergie celle-ci évoque tout naturellement la bande d de Mo atténuée : à l'inverse des résultats obtenus lors d'adsorptions plus légères de CO(51) (disparition graduelle du pic situé près du niveau de Fermi), la surface saturée conserverait, comme précédemment, un caractère métallique. En fait,

Dans ce cas-ci, il est possible de suggérer une autre interprétation pour expliquer la brusque réapparition d'une structure au voisinage du niveau de Fermi : nullement dûe aux électrons d du molybdène, celle-ci serait plutôt attribuable, comme dans le cas du tungstène(110) (84), au remplissage de l'orbitale moléculaire 2π de CO (67) ; cette dernière se trouvant en effet très proche des niveaux métalliques -et subissant par conséquent un effet d'écran des autres orbitales à θ_i faible (fig. /62a/)- on peut envisager, lors de la chimisorption de la molécule, une redistribution de la charge, de la bande d vers l'orbitale vide $2\pi^*$, hypothèse déjà formulée (66).

Il est alors possible de décrire le mécanisme de la liaison CO-Mo(110) suivant le modèle préconisé par BLYHOLDER (98) et généralement admis pour les métaux de transition ou leurs carbonyles (99,70,100,101) ; illustré sur la figure /64a/, ce mécanisme consiste en un transfert électronique de la plus haute orbitale pleine de CO (5σ) vers les niveaux 4d du molybdène, puis rétrocession de ces niveaux d vers la plus basse orbitale vide de CO ($2\pi^*$).

Une dernière remarque peut être faite quant à la différence d'amplitude entre les pics dûs à ces deux orbitales ; un calcul récent de JOHNSON et KLEMPERER (102) sur $Cr(CO)_6$ montre que la liaison CO-métal de transition est en prédominance de type σ avec seulement une petite contribution π^* : ceci est peut-être l'explication de la grande différence d'amplitude observée.

En conclusion, l'analyse angulaire nous permet de proposer le modèle suivant pour l'adsorption à saturation de CO sur Mo(110), illustré par le diagramme de la figure /64b/ :

- sur la surface de molybdène s'adsorbe tout d'abord une couche de CO dissocié ; les atomes C et O étant tous deux en contact avec le substrat, les niveaux C_{2p} et O_{2p} sont d'autant plus visibles que l'incidence est plus élevée.

- dans les sites laissés vacants par le CO en phase β (103), vient ensuite s'adsorber une couche de CO moléculaire α ; la molécule n'étant liée à la surface que par son atome de carbone (position verticale), la détection des différentes orbitales s'effectue suivant l'ordre logique : 1π et $2\pi^*$ à incidence moyenne, 5σ à incidence plus élevée.

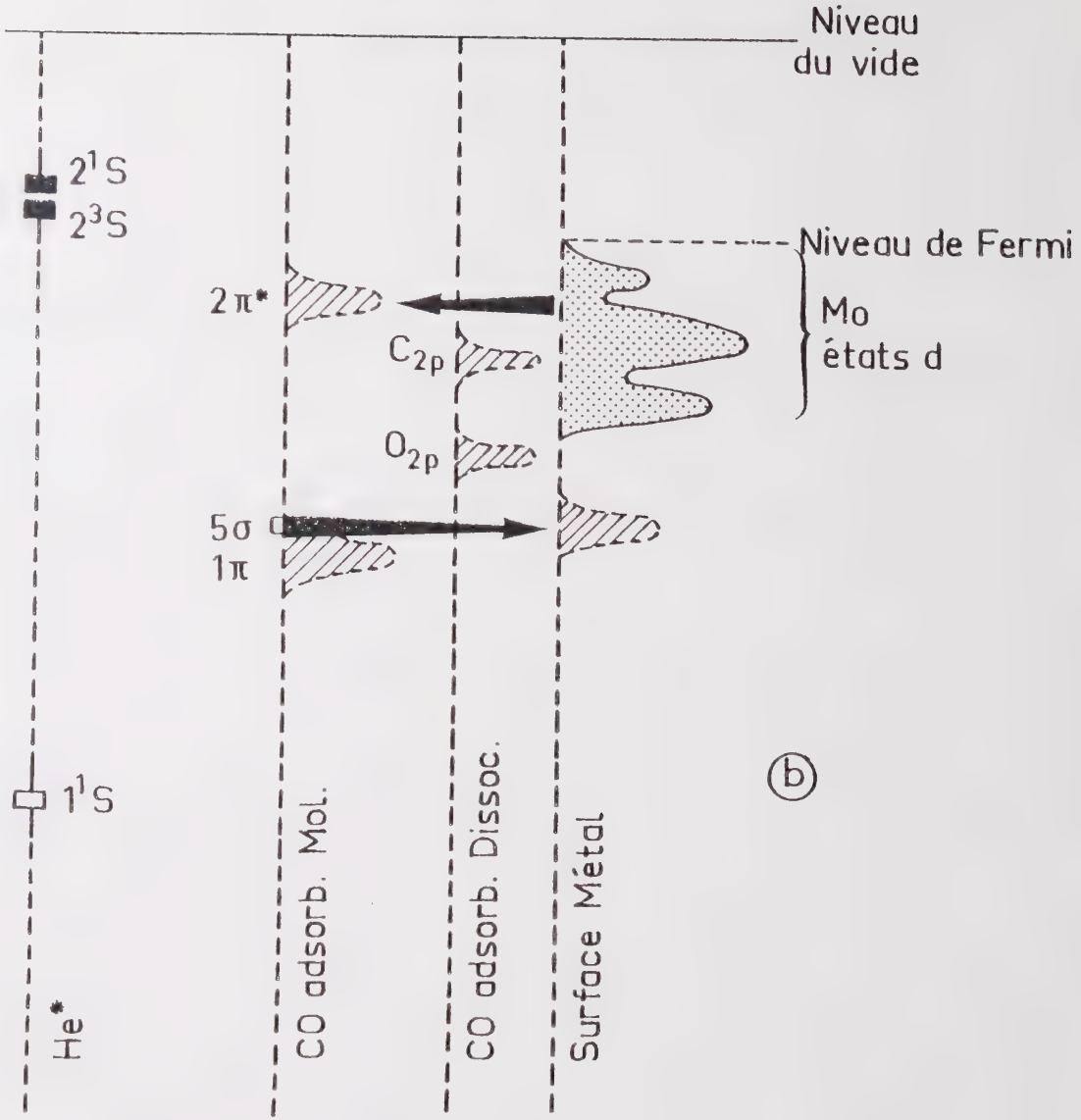
LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE VI

Figure 64 : - Mécanisme de la liaison CO-Mo(110)

ⓐ Modèle déduit de la géométrie des orbitales moléculaires de CO ; le terme "surface" désigne la surface métallique recouverte d'une couche de CO dissocié.

ⓑ Modèle déduit des niveaux d'énergie comparés de l'atome d'hélium, de la molécule CO dissociée ou non, et du substrat de molybdène.


Niveau
du vide
2^1S
2^3S
Niveau de Fermi
$2\pi^*$
Mo
états d
C_{2p}
O_{2p}
5σ
1π
1^1S
He^*
CO adsorb. Mol.
CO adsorb. Dissoc.
Surface Métal
(b)

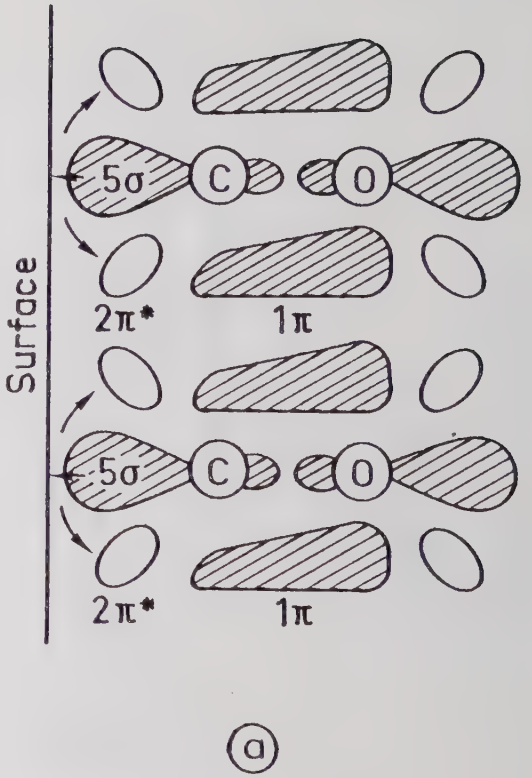

Surface
5σ
C
O
$2\pi^*$
1π
5σ
C
O
$2\pi^*$
1π
(a)

Fig. 64

VII - CONCLUSION

Le but de ce travail était de présenter une nouvelle technique d'analyse de surfaces, la MDS, et de l'appliquer à deux cas particuliers d'adsorption sur le molybdène(110) ; au terme de l'étude entreprise, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- l'avantage essentiel de la MDS est de fournir des informations sur la partie la plus superficielle du solide, c'est-à-dire sur l'extension externe des fonctions d'onde électroniques du substrat.

- sur un métal propre à fort travail de sortie tel que Mo(110) la désexcitation de l'atome métastable s'effectue suivant un processus à deux électrons, ionisation résonnante suivie d'une neutralisation Auger.

- la situation est plus complexe lorsque la surface métallique est recouverte de gaz adsorbés tels que l'oxygène ou le CO ; la compétition est en effet possible entre le mécanisme de désexcitation résonnante et le mécanisme de désexcitation directe. Nous avons cependant montré que la contribution AD, si elle existe, est légitimement négligeable et que les spectres doivent encore être interprétés sur la base du modèle RI+AN ; ceux-ci étant l'image du produit de convolution de la densité de transition, se pose le problème de leur déconvolution.

- les résultats obtenus après celle-ci montrent le rôle spectaculaire des effets angulaires sur la détection des différents niveaux électroniques du métal recouvert.

Nous avons ainsi mis en évidence les deux phases d'adsorption de CO sur Mo(110), dissociation de la molécule, puis adsorption moléculaire par intervention des orbitales ($5\sigma + 1\pi$) et $2\pi^*$ de CO, conformément à un mécanisme de liaison prévu théoriquement.

Nous avons aussi montré que la chimisorption de l'oxygène sur Mo(110) est, à l'inverse, totalement dissociative, même à saturation, et que simultanément le composé conserve des caractéristiques métalliques (bande d), avec possibilité pour l'électron excité de passer par Effet Tunnel à travers la couche adsorbée ; seule n'a pu être

véritablement confirmée ou infirmée l'éventualité d'une diffusion de l'oxygène dans le réseau métallique.

Au vu des résultats obtenus, la MDS apparaît donc comme une méthode très attrayante, et le complément nécessaire des autres techniques spectroscopiques pour l'étude des surfaces métalliques propres ou couvertes, des films minces, des composés non métalliques et organiques.

Compte-tenu de certaines améliorations d'ordre expérimental (en particulier faisceau incident plus intense en vue d'obtenir des résultats plus facilement exploitables), cette nouvelle technique se révèlera bientôt un outil indispensable pour la recherche en physique des surfaces.

A N N E X E

CISI

BIBLIOTHEQUE MATHEMATIQUE

NOM AMLWI

OBJET Régularisation d'une courbe par minimisation des variations de courbure. Etant donnée une courbe expérimentale (x_i , y_i) , $1 \leqslant i \leqslant N$, il s'agit de calculer les valeurs lissées f_i de y_i de telle sorte que la variation de courbure

$$A = \sum_{i=1}^{N-3} (\Delta^3 f_i)^2 \qquad , \Delta = \text{opérateur de différence}$$

$$= \sum_{i=1}^{N-3} (f_{i+3} - 3f_{i+2} + 3f_{i+1} - f_i)^2$$

soit minimum et que la "condition de fidélité" :

$$B = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\sigma_i^2} (f_i - y_i)^2 = N$$

soit satisfaite, σ_i étant l'écart quadratique moyen.

Premier problème

Le scalaire λ^2 étant fixé, déterminer les f_i, $1 \leqslant i \leqslant N$ rendant minimum la quantité $\lambda^2 A + B$.

Second problème

Sous la condition B = N, déterminer les f_i, $1 < i < N$ et le scalaire λ^2 rendant minimum la quantité $\lambda^2 A + B$.

APPEL CALL AMLWI (S,AL2,N,X,Y,F)

1°- Arguments d'entrée

N = entier, nombre de points expérimentaux, avec $N \leqslant 497$.

X = bloc réel unidimensionné de dimension au moins égale à N, contenant les abscisses :

$$X(i) = x_i \quad , \quad 1 \leqslant i \leqslant N$$

Y = bloc réel unidimensionné de dimension au moins égale à N + 3, contenant les ordonnées :

$$Y(i) = y_i \quad , \quad 1 \leqslant i \leqslant N$$

S = bloc réel unidimensionné de dimension au moins égale à N, contenant les écarts quadratiques :

$$S(i) = \sigma_i \quad , \quad 1 \leqslant i \leqslant N$$

AL2 = scalaire réel indiquant le choix du problème traité :

AL2 ≠ 0 : résolution du premier problème
AL2 = 0 : résolution du second problème.

2° - Arguments de sortie

F = bloc réel unidimensionné de dimension au moins égale à N + 3, contenant les ordonnées lissées :

$$F(i) = f_i \quad , \quad 1 \leqslant i \leqslant N$$

AL2 = . inchangé dans le cas du premier problème

= . contient la valeur de λ^2 dans le cas du second problème.

L'entier N et les blocs X, Y, S sont inchangés.

Le sous-programme imprime un diagnostic si la convergence n'a pas eu lieu au bout de 100 itérations.

Dans le cas de DMLWI, les blocs X, Y, S, F et le scalaire AL2 devront être déclarés dans le programme appelant :

```
DOUBLE PRECISION X, Y,S,F,AL2
```

METHODE EMPLOYEE

D'après la méthode des multiplicateurs de LAGRANGE, on minimise par rapport aux f_i la quantité λ^2 A + B et l'on détermine le paramètre λ^2 au moyen de la condition de fidélité.

Les ordonnées lissées f_i et le scalaire λ^2 se calculent par itérations.

REFERENCES

On pourra se reporter à :

- E. WHITTAKER, G. ROBINSON
  The Calculus of Observations.
  A Treatise on Numerical Mathematics.
  BLACKIE, London, 1960.

- J. GAUGENOT, B. LAGO, R. NIEFENECKER
  Régularisation d'une courbe par minimisation des variations de courbure.
  Rapport SCE n° 155, 1963.

EXEMPLE SIMPLE D'APPLICATION

1°- Soit à calculer le paramètre λ^2 et les ordonnées lissées d'une courbe expérimentale de N = 10 points : (x_i , y_i) , $1 \leq i \leq N$, les écarts quadratiques σ_i étant donnés.

2°- Emploi du sous-programme AMLWI

```
      DIMENSION  X(10) , Y(13)  , S(10)  ,  F(13)
C
C  COURBE EXPERIMENTALE DE N POINTS ET ECARTS
      N = 10
      READ (5,2) (X(I),I=1,N)
      READ (5,2) (Y(I),I=1,N)
      READ (5,2) (S(I),I=1,N)
    2 FORMAT (5F10.6)
C
C  CHOIX DU PROBLEME TRAITE
      AL2 = 0.
C
    CALL AMLWI (S,AL2,N,X,Y,F)
C
C  IMPRESSION DE LA VALEUR DE LAMBDA ** 2
      PRINT 4 , AL2
    4 FORMAT (/6E16.7)
C
C  IMPRESSION DES ORDONNEES AJUSTEES
      PRINT 4 , (F(I),I=1,N)
C
    STOP
    END
```

D.C.E.

BIBLIOTHEQUE MATHEMATIQUE

NOM APHERF

TITRE Génération d'un nombre aléatoire réparti suivant la loi de GAUSS.

OBJET La loi de densité correspondante à une distribution normale de moyenne m et d'écart type σ est :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(x - m)^2}{2\sigma}}$$

Un appel du sous-programme APHERF permet de générer un nombre aléatoire réparti suivant cette loi.

EMPLOI X = APHERF (IRAND, VMOYEN, VSIGMA)

IRAND = entier impair et relativement grand (5 à 7 chiffres), il est l'argument de APHASD appelé par APHERF : voir à ce sujet la spécification P 005 de APHASD

VMOYEN = m = moyenne

VSIGMA = σ = écart type

COMMENTAIRE

Le sous-programme est écrit en FORTRAN IV
Il utilise les fonctions APHASD et AFIERF

METHODE UTILISEE

On génère par APHASD (P 005) un nombre aléatoire P réparti uniformément dans l'intervalle (0,1).

On calcule par AFIERF (F 166) un nombre y correspondant à la probabilité P.

D.C.E.

BIBLIOTHEQUE MATHEMATIQUE

NOM : AFIERF - DFIERF.

BUT : Inverse de la fonction d'erreur complémentaire en simple et en double précision.
C'est-à-dire, étant donné $p(o \leqslant p \leqslant 1)$, calculer X tel que

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{x}^{\infty} e^{-t^{2/2}} \, dt = p$$

EMPLOI : X = AFIERF (P) ou
X = DFIERF (P) en double précision.

COMMENTAIRES :

1) programme FORTRAN.
2) précision : 6 chiffres en 360 simple précision.
15 chiffres en " double "
14 chiffres en 6600 simple "
3) diagnostic si $p > 1$ ou $p < o$.
4) méthodes plusieurs développements en polynômes de Tchebycheff dont les coefficients ont été calculés par Anthony J. Strecok (Argonne National Lab.).

BIBLIOTHEQUE MATHEMATIQUE CISI

NOM APHASD

OBJET Détermination d'une suite de nombre au hasard dans l'intervalle (0,1)

METHODE UTILISEE Méthode du modulo modifiée, avec brassage supplémentaire.
On utilise une suite d'entiers K_1, K_2... K_n uniformément distribuée sur l'intervalle $(-2^{31}, 2^{31}-1)$ comme dans APHASB (P 003)

$$K_{n+1} \equiv K_n * G \quad \text{modulo } 2^{32}$$

$$x \equiv 0,5 + 2^{-32} * K_{n+1}$$

Le générateur G utilisé est 5^{15} (modulo 2^{32}) soit 452807053
La période de la suite K_n est 2^{30}

APPEL X = APHASD (IRAND)

1°) Arguments d'entrée

IRAND : entier, positif, impair, de préférence supérieur à 10^5, permettant d'initialiser une suite de nombres aléatoires.

2°) Arguments de sortie

X : nombre réel, contenant le nombre au hasard.

IRAND : valeur permettant d'obtenir le nombre suivant de la suite par un appel ultérieur à la fonction.

UTILISATION L'utilisateur initialise la suite des nombres K_n, en posant IRAND = Ko avant le premier appel.
Pour exploiter cette suite, il ne doit pas modifier ultérieurement IRAND : la suite de nombres sera alors parfaitement reproduite.

COMMENTAIRES :

- Cette fonction est écrite en FORTRAN IV.

- La durée est de 0,35 millième de seconde en appel sur 360-50.

- A la différence de APHASB, les nombres ne sont pas fournis dans l'ordre de leur création, mais soumis à un brassage supplémentaire. A cette fin, on constitue un tableau de 16 nombres en attente et on choisit chaque fois, de façon aléatoire l'un d'entre eux (le nouveau nombre produit venant prendre place).

- Il est recommandé de "purger" le tableau d'attente des 16 valeurs imposées au chargement en effectuant une trentaine d'appels préalables.

- Il est possible de produire des suites indépendantes à l'aide de cette fonction, étant donné que le tableau d'attente est modifié à chaque appel.

- Il a été vérifié que l'indépendance des nombres successifs est améliorée par rapport à APHASB.

REFERENCE

Fourier analysis of uniform random numbers generators.
RR Coveyou and RD Mac Pherson.
Cet article est paru dans la revue ACM, 14, 1(Janvier 1967) page 100-119.

EXEMPLE SIMPLE D'APPLICATION

1°) Soit à déterminer une suite de 10 nombres au hasard, compris dans l'intervalle (0,1)

2°) Appel de la fonction

```
C DETERMINATION D'UN NOMBRE ENTIER AU HASARD
C DANS L'INTERVALLE (0,1)
      IRAND=708937
      DO 10 I=1,10
      X=APHASD (IRAND)
      PRINT 2000,X
10    CONTINUE
2000 FORMAT (17H   VARIABLE X = ,E16.5)
      STOP
      END
```

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.K.A KAN, S. FEUERSTEIN — J. Chem. Phys. 50 (1969) 3618

(2) G.J. DOOLEY, T.W. HAAS — Bull. Am. Phys.Soc. 14 (1969) 270
J.Chem. Phys. 52 (1970) 461

(3) D. TABOR, J.M. WILSON — J. Crystal Growth 9 (1971) 60

(4) Y. BALLU, C. GUILLOT, H. ROUSSEAU — Phys. Rev. B14 (1976) 3201

(5) R. RIWAN, C. GUILLOT, J. PAIGNE — Surf. Sci. 47 (1975) 183

(6) E. BAUER, H. POPPA — Surf. Sci. 88 (1979) 31

(7) H.M. KRAMER, E. BAUER — Surf. Sci. 92 (1980) 53

(8) T.W. HAAS, A.G. JACKSON — J. Chem. Phys. 44 (1966) 2921

(9) L.H. GERMER, R.M. STERN, A.U. MAC RAE — "Metal Surfaces" (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1963) p 287

(10) L.H. GERMER, J.W. MAY — Surf. Sci 4 (1966) 452

(11) K. HAYEK, H.E.FARNSWORTH, R.L. PARK — Surf. Sci. 10 (1968) 429

(12) H.M. KENNETT, A.E. LEE — Surf. Sci. 48 (1975) 591

(13) R. RIWAN (à paraître)

(14) B.M.ZYKOV, D.S.IKONNIKOV, V.K.TSKHAKAYA — Sov. Phys. Solid. State 17 (n° 1) (1975) 163

(15) J.LECANTE, R.RIWAN,C.GUILLOT — Surf. Sci. 35 (1973) 271

(16) C. MOHAMED — Thèse (1978) Université P et M. Curie (Paris VI)

(17) E.W.PLUMMER, B.J.WACLAWSKI T.V.VORBURGER, C.E.KUYATT — Progress in Surf. Sci. 7 (1976) 149

(18) A.CASSUTO — 3ème Ecole d'été méditerranéenne sur les Etats de Surface et la liaison chimique, GRENADE, Sept.79

(19) S.SEMANCIK, P.J.ESTRUP — J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 233

(20) C.GUILLOT, R.RIWAN, J.LECANTE — Surf. Sci. 59 (1976) 581

(21) T.E. FELTER, P.J.ESTRUP — Surf. Sci. 54 (1976) 179
Surf. Sci. 76 (1978) 464

(22) E.GILLET, J.C.CHIARENA, M.GILLET — Surf. Sci. 66 (1977) 596

(23) A.G.JACKSON, M.P.HOOKER — Surf. Sci. 6 (1967) 297

(24) C. LE GRESSUS, D.MASSIGNON R. SOPIZET — Surf. Sci. 68 (1977) 338

(25) M.HOUSLEY, D.A.KING — Surf. Sci. 62 (1977) 81

(26) J.L.DELCROIX,C.MATOS-FERREIRA A.RICARD — "Atomes et molécules métastables dans les gaz ionisés" (Editions du CNRS, Paris, 1975) p12

(27) M.L.E.OLIPHANT, P.B.MOON — Proc. Roy. Soc. (London) A127 (1930) 388

(28) A.COBAS, W.E.LAMB — Phys. Rev. 65 (1944) 327

(29) S.S.SHEKHTER — J.Exp. Théor. Phys. (URSS)7 (1937) 750

(30) H.D.HAGSTRUM — Phys. Rev. 96 (1954) 336

(31) H.D. HAGSTRUM — Phys. Rev. 104 (1956) 309

(32) J.H.CRAIG, J.T.DICKINSON — J.Vac. Sci. Technol.10(1973) 319

(33) C.BOIZIAU, R.NUVOLONE, J.ROUSSEL — Rev. Phys. Appl. 13 (1978) 571

(34) H.D.HAGSTRUM — J.Vac.Sci.Technol. 12 (1975) 7

(35) G.F.AMELIO — Surf. Sci. 22 (1970) 301

(36) H.D.HAGSTRUM — "Techniques in Metals Research" (1972) vol.6, Part 1, p 309

(37) H.D.HAGSTRUM — "Electron and ion Spectroscopy of Solids" Eds. L.Fiermans, J.Vennik, W.Dekeyser (Plenum Press, 1978) p 273

(38) J.J.LANDER — Phys. Rev. 91 (1953) 1382

(39) D.A.MACLENNAN — Phys. Rev. 148 (1966) 218

(40) T.A.DELCHAR, D.A.MACLENNAN, A.M.LANDERS — J.Chem. Phys. 50 (1969) 1779

(41) F.B.DUNNING, A.C.H.SMITH, R.F.STEBBINGS — J. Phys. B4 (1971) 1683

(42) W.ALLISON, F.B.DUNNING, A.C.H. SMITH — J. Phys. B5 (1972) 1175

(43) D.A.MACLENNAN, T.A.DELCHAR — J. Chem.Phys. 50 (1969) 1772

(44) C.BOIZIAU, V.DOSE, J.ROUSSEL — Surf. Sci. 61 (1976) 412

(45) T.MUNAKATA, T.HIROOKA, K.KUCHITSU -J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom. 13 (1978) 219
-J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom. 18 (1980) 51

(46) H.CONRAD, G.ERTL, J.KÜPPERS S.W.WANG, K.GERARD,H.HABERLAND Phys. Rev. Letters 42 (1979) 1082

(47) P.D.JOHNSON, T.A.DELCHAR -J. Phys. E10 (1977) 428
-Surf. Sci.77 (1978) 400
-Surf. Sci 82 (1979) 237

(48) J.ROUSSEL,E.LABOIS Surf. Sci 92 (1980) 561

(49) J.ROUSSEL,C.BOIZIAU J.Physique 38 (1977) 757

(50) C.BOIZIAU,C.GAROT, R.NUVOLONE, J.ROUSSEL J.Physique Lettres 39 (1978) L339

(51) C.BOIZIAU,C.GAROT, R.NUVOLONE, J.ROUSSEL Surf. Sci. 91 (1980) 313

(52) A.LIEBSCH - "Photoemission and the electronic Properties of Surfaces". Eds. B. Feuerbacher, B. Fitton R.F. Willis (John Wiley,1978) p 167

- "Electron and ion Spectroscopy of Solids" Eds. L.Fiermans, J.Vennik, W.Dekeyser (Plenum Press, 1978) p 93

(53) J.W.GADZUK - Phys. Rev. B10 (1974) 5030
- Phys. Rev. B12 (1975) 5608
- Surf. Sci. 53 (1975) 132

(54) A.LIEBSCH - Phys. Rev. Letters 32 (1974) 1203
- Phys. Rev. B13 (1976) 544

(55) J.B.HASTED "Physics of Atomic Collisions" (Butterworths, Second Edit. 1972) p 153 à 163 et p 206 à 208

(56) Y.BALLU J.Microsc. Spectrosc. Electron. 2 (1977) 231

(57) J.J.LE GRAND, A.SCHMOUCHKOVITCH Autom. Inform. Ind.54 (1977) 17

(58) I.PETROFF, C.R.VISWANATHAN Phys. Rev. B4 (1971) 799

(59) V.L.MORUZZI, J.F.JANAK A.R.WILLIAMS "Calculated electronic Properties of Metals" (Pergamon Pressinc., 1978) p 129

(60) J.LECANTE 2ème école d'été méditerranéenne sur les Etats de Surface et la liaison chimique, FLORENCE, Septembre 1977.

(61) B.FEUERBACHER, N.CHRISTENSEN — Phys. Rev. B10 (1974) 2373

(62) C.NOGUERA, D.SPANJAARD, D.JEPSEN, Y.BALLU, C.GUILLOT, J.LECANTE, J.PAIGNE, I.PETROFF, R.PINCHAUX, R.THIRY, R.CINTI.
Phys. Rev. Letters 38 (1977) 1171

(63) C. NOGUERA, D.SPANJAARD, D.W.JEPSEN — Phys. Rev. B17 (1978) 607

(64) D.E.EASTMAN, J.K.CASHION — Phys. Rev. Letters 27 (1971) 1520

(65) N.BEATHAM, A.F.ORCHARD — J.Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 16 (1979) 77

(66) F.MUCHIELLI, C.BOIZIAU R.NUVOLONE, J.ROUSSEL — J. Phys. C13 (1980) 2441

(67) L.P.BATRA, O.ROBAUX — J. Vac. Sci. Technol.12 (1975) 242

(68) C.L.ALLYN, T.GUSTAFSSON, E.W.PLUMMER — Solid. State Commun.28 (1978) 85

(69) J.LECANTE — Journal de Physique Congrès S.F.P. TOULOUSE Juin 1979 (colloque C-3, 1980)

(70) E.W.PLUMMER, W.R.SALANECK J.S.MILLER — Phys. Rev. B18 (1978) 1673

(71) J.M. BAKER, D.E. EASTMAN — J. Vac. Sci.Technol. 10 (1973) 223

(72) J.B.PENDRY — J. Phys. C8 (1975) 2413

(73) D.ABERDAM, R.BAUDOING, E.BLANC, C.GAUBERT — Surf. Sci. 57 (1976) 306

(74) D.ABERDAM — Le Vide Comptes Rendus des Journées d'Etude sur la Spectrométrie Auger, LES ARCS, Mars 1979.

(75) H.D.HAGSTRUM, G.E.BECKER — Phys. Rev. B4 (1971) 4187

(76) M.A.SMITH, L.L.LEVENSON — Phys. Rev. B16 (1977) 2973

(77) C.GAROT — Thèse (1978) Université Paris-Sud (ORSAY)

(78) I.J.SCHOENBERG — Quart. Appl. Math. 4 (1946) 45

(79) C.GAROT, C. BOIZIAU — Le Vide 96 (1979) 17

(80) H.D.HAGSTRUM — Phys.Rev.150 (1966) 495

(81) H.D.HAGSTRUM — Phys.Rev.Letters 43 (1979) 1050

(82) J.KÜPPERS, G.ERTL — Surf. Sci 77 (1978) L647-L650

(83) J.N.MILLER, D.T.LING, I.LINDAU, D.M.COLLINS, W.E.SPICER — Surf. Sci. 77 (1978) L651-L654

(84) B.J.WACLAWSKI, E.W.PLUMMER — J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973)292

(85) J.E.DEMUTH, TN.RHODIN — Surf. Sci. 45 (1974) 249

(86) G.E.BECKER, H.D.HAGSTRUM — Surf. Sci. 30 (1972) 505

(87) P.R.NORTON, R.L.TAPPING, J.W.GOODALE — Surf. Sci. 65 (1977) 13

(88) M.A.LANGELL, S.L.BERNASEK — Progress in Surf. Sci. 9 (1979) 165

(89) V.E.BEZVENYUK, V.A.ISHCHUK, YU.G.PTUSHINSKII, A.G.FEDORUS — Sov. Phys. Solid State 21 (1979) 739

(90) J.C.BUCHHOLZ, G.C.WANG, M.G.LAGALLY — Surf. Sci. 49 (1975) 508

(91) CH.STEINBRÜCHEL, R.GOMER — Appl. Phys. 15 (1978) 141

(92) H.NIEHUS, E.BAUER — Surf. Sci.47 (1975) 222

(93) H.NOZOYE, Y.MATSUMOTO, T.ONISHI, T.KONDOW, K. TAMARU — J. Phys. C8 (1975) 4131

(94) H.M.KENNETT, A.E.LEE — Surf. Sci. 48 (1975) 624

(95) E.BAUER, T.ENGEL — Surf. Sci. 71 (1978) 695

(96) K.J.RAWLINGS — Surf. Sci. 99 (1980) 507

(97) R.G.MUSKET, J.FERRANTE — J.Vac.Sci.Technol. 7 (1970) 14

(98) G.BLYHOLDER — J.Chem. Phys. 68 (1964) 2772

(99) G.DOYEN, G.ERTL — Surf. Sci. 43 (1974) 197

(100) I.H.HILLIER, M.F.GUEST, B.R.HIGGINSON, D.R.LLOYD — Mol. Phys. 27 (1973) 215

(101) E.J.BAERENDS, P.ROS — Mol. Phys. 30 (1975) 1735

(102) J.B.JOHNSON, W.G.KLEMPERER — J.Am.Chem.Soc.99 (1977) 7132

(103) E.GILLET, J.C.CHIARENA M.GILLET — Surf. Sci. 66 (1977) 613